



CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS  
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE MADRID



# **MATERIALES COMPUESTOS CERÁMICA/METAL: EFECTO DEL TAMAÑO DE LA FASE METÁLICA (MICRO O NANOMÉTRICO) SOBRE LAS PROPIEDADES MECÁNICAS**

Memoria para optar al grado de  
DOCTORA EN CIENCIAS QUÍMICAS

**TERESA RODRÍGUEZ SUÁREZ**

Directores:  
JOSÉ SERAFÍN MOYA CORRAL  
SONIA LÓPEZ ESTEBAN

Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid  
Madrid 2008



**“Today’s science fiction is  
often tomorrow’s science fact”.**

**-Stephen Hawking-**





## AGRADECIMIENTOS

Quisiera expresar mi más sincero agradecimiento a todas las personas que, directa o indirectamente, han contribuido al desarrollo de lo que es mi Tesis Doctoral.

En primer lugar, quisiera agradecer al *Prof. J. S. Moya* por haberme dado la oportunidad de realizar todo el trabajo de esta tesis bajo su dirección y por su ayuda, aportaciones y discusiones a lo largo de estos 4 años. Por los mismos motivos le estoy muy agradecida a la *Dra. S. López Esteban*, por haber codirigido este trabajo y por la ayuda prestada, en especial en los momentos finales más duros, que es cuando más se necesita el apoyo.

Al *Dr. R. Torrecillas* le quiero agradecer el haberme introducido en este campo de investigación nada más terminar mi formación universitaria. Gracias a él conocí al Prof. Moya y tuve la oportunidad de trasladarme a Madrid para realizar esta Tesis.

Al *Dr. Luis Antonio Díaz* del INCAR-CSIC, tengo mucho que agradecerle. Él sabe todo lo que me ha ayudado y que esta Tesis haya llegado a su fin es, en gran medida, gracias a todo el trabajo que hemos realizado, juntos y por separado.

Quisiera agradecer también al *Dr. C. Pecharromán* toda la ayuda prestada durante este tiempo, siempre ha estado ahí cuando he precisado de sus conocimientos.

A *J. Chevalier*, *L. Gremillard* y *H. El Attaoui* les quiero agradecer la buena acogida y toda la ayuda prestada durante mi estancia en el INSA-Lyon, me habéis facilitado mucho el trabajo.

A la gente del grupo, los *Drs. Joaquín Requena*, *José Bartolomé* y *Marcos Díaz*, y a *Raúl Pina*, *Gustavo Mata*, *Carlos Gutiérrez*, *Antonio Carlos* y *Leticia Esteban*, a todos vosotros, muchas gracias por vuestra amistad, los momentos compartidos, por la ayuda prestada y por haber estado siempre ahí.

Al *Dr. Antonio Esteban* también le tengo mucho que agradecer, por toda su ayuda, tanto al principio cuando era un compañero más, como después, que me ha demostrado que además de compañero es un amigo.

A la *Dra. M. Esperanza López Gómez*, gracias por tu amistad, he aprendido mucho de tus consejos.

A toda la gente del ICMM le quiero agradecer los momentos compartidos. A mis compañeros del despacho 228, los *Drs. M. Zayat, Rosario Pardo* y a *Erick Castellón*, gracias por vuestra simpatía todos los días y por todas las conversaciones que hemos tenido a lo largo de todo este tiempo. A *Fátima, Pedro, Rocío, Rebeca, Puerto, Sandra, Isabel, Juan Ignacio, Teresita, Rosa, Jose, Marian, Alex, Fernando, Aldo, Conchi, Zaira...* (espero que no se me olvide nadie), muchas gracias por los ánimos y la ayuda que me habéis ofrecido siempre.

A la gente del INCAR, donde pasé un tiempo antes de venirme a Madrid y donde seguí yendo para preparar alguna muestra gracias por vuestra ayuda y amistad.

A *Ana, Mirella, Inés, Tony y Feli*, gracias por todos los momentos compartidos en Lyon, fueron dos meses especiales, gracias por todos los momentos compartidos.

No puedo concluir los agradecimientos sin mencionar a mi familia. A mis padres, *Juan* y *Esperanza*, vosotros habéis hecho de mí lo que soy. A mi hermana, *Cristina*, sobran las palabras, gracias por todo. A pesar de estar lejos durante todo este tiempo siempre os he tenido muy cerca. A mis abuelos, *Teresa, Cristina* y *Jesús*, gracias por vuestro apoyo. A mis tíos y primos y a *Diego, Ninfa, Carmen* y *Ana*, gracias por formar parte de mi familia también.

A mis amigos, *María, Vanesa, Soraya, Sara, Leyre, Loreta, Alicia, Marcos, Fraga, Vito, Adolfo, Alfredo, Carol, Felipe, Fer, Bea...* gracias por todos los momentos compartidos, aquí y allí.

Por último, mi más sincero agradecimiento a *Luis*, por hacerme feliz todos los días, por apoyarme en todas mis decisiones, personales y profesionales. Gracias por compartir tu vida conmigo.

# ÍNDICE

## CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

1.1. DEFINICIÓN DE “NANO” Y SU EFECTO .....	3
1.2. EL POTENCIAL EXTRAORDINARIO DE LAS NANOPARTÍCULAS .....	4
1.3. PROBLEMAS COMUNMENTE ASOCIADOS A LAS NANOPARTÍCULAS Y A LOS NANOMATERIALES .....	8
1.3.1. SÍNTESIS Y MANIPULACIÓN DE LAS NANOPARTÍCULAS .....	8
1.3.2. TOXICIDAD DE LAS NANOPARTÍCULAS .....	9
1.3.3. FABRICACIÓN DE NANOMATERIALES .....	9
1.4 MATERIALES NANOCOMPUESTOS.....	11
1.5. MATERIALES NANOCOMPUESTOS CERÁMICA/METAL .....	12
1.5.1. PROCESAMIENTO .....	13
1.5.2. APLICACIONES ESTRUCTURALES.....	15
1.5.3. APLICACIONES FUNCIONALES .....	20
1.6. OBJETIVOS.....	22
BIBLIOGRAFÍA.....	24

## CAPÍTULO 2. TÉCNICAS Y MÉTODOS EXPERIMENTALES

2.1. CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES DE PARTIDA .....	35
2.1.1. DIFRACCIÓN DE RAYOS X .....	35
2.1.2. ANÁLISIS TÉRMICO DIFERENCIAL (ATD) Y TERMOGRAVIMÉTRICO (TG) .....	35
2.1.3. ESPECTROSCOPÍA INFRARROJA (IR) .....	35
2.1.4. DETERMINACIÓN DE LA DISTRIBUCIÓN DEL TAMAÑO DE PARTÍCULA ...	35
2.2. MÉTODOS DE CONSOLIDACIÓN EMPLEADOS.....	36
2.2.1. SINTERIZACIÓN CONVENCIONAL.....	36
2.2.1.1. Fundamentos de la técnica.....	37
2.2.1.2. Ventajas de la técnica .....	37
2.2.1.3. Equipamiento .....	37

2.2.2. PRENSADO EN CALIENTE (“HOT PRESS”) .....	37
2.2.2.1. Fundamentos de la técnica.....	38
2.2.2.2. Ventajas de la técnica .....	38
2.2.2.3. Equipamiento .....	38
2.2.3. SPS (“SPARK PLASMA SINTERING”): SINTERIZACIÓN ASISTIDA POR CAMPO ELÉCTRICO PULSADO.....	38
2.2.3.1. Fundamentos de la técnica.....	39
2.2.3.2. Ventajas de la técnica .....	40
2.2.3.3. Equipamiento, procesado y mecanismo .....	41
2.3. CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES COMPACTOS OBTENIDOS.....	44
2.3.1. DIFRACCIÓN DE RAYOS X: DETERMINACIÓN DEL TAMAÑO DE LOS NANOCRISTALES .....	44
2.3.2. CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL.....	45
2.3.2.1. Microscopía óptica de luz reflejada.....	45
2.3.2.2. Microscopía electrónica de barrido (MEB) .....	46
2.3.2.3. Microscopía electrónica de transmisión (MET) .....	47
2.4. ENSAYOS MECÁNICOS .....	49
2.4.1. INDENTACIÓN VICKERS.....	49
2.4.2. FLEXIÓN EN TRES PUNTOS: DETERMINACIÓN DE LA TENSIÓN DE ROTURA Y EL MÓDULO DE ELASTICIDAD.....	51
2.4.3. MÉTODO DE INDENTACIÓN-FLEXIÓN: DETERMINACIÓN DEL COMPORTAMIENTO TIPO CURVA-R .....	53
2.4.4. DOBLE TORSIÓN (DT): ENSAYOS DE RELAJACIÓN .....	57
2.4.4.1. Propagación subcrítica de grietas: Diagramas $V$ - $K$ .....	57
2.4.4.2. Curva-R por doble torsión: Análisis de flexibilidad .....	64
2.4.5. ENSAYO DE DESGASTE: “DIAMOND GRINDING WEAR TEST” .....	65
2.5. MEDIDAS MAGNÉTICAS.....	66
2.6. MEDIDAS ELÉCTRICAS.....	66
2.7. MEDIDAS DE DIFUSIVIDAD TÉRMICA.....	66
BIBLIOGRAFÍA.....	69

### CAPÍTULO 3. SISTEMA $\text{MgAl}_2\text{O}_4/\text{W}$

3.1. INTRODUCCIÓN.....	77
3.1.1. LA ESPINELA: ESTRUCTURA Y PROPIEDADES .....	79
3.2. OBTENCIÓN DE LOS MATERIALES COMPUESTOS DE $\text{MgAl}_2\text{O}_4/\text{W}$ .....	82
3.2.1. CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES DE PARTIDA .....	82
3.2.2. PROCESAMIENTO Y CARACTERIZACIÓN DEL POLVO.....	85
3.2.3. SINTERIZACIÓN.....	87
3.3. CARACTERIZACIÓN MICROSCÓPICA DE LOS COMPACTOS OBTENIDOS.....	88
3.3.1. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (MEB).....	88
3.3.1.1. Determinación del tamaño de partícula .....	89
3.3.2. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN (MET).....	89
3.4. PROPIEDADES MECÁNICAS .....	90
3.4.1. DUREZA VICKERS .....	91
3.4.2. MÓDULO DE YOUNG .....	92
3.4.3. RESISTENCIA MECÁNICA.....	92
3.4.4. TOLERANCIA A LOS DEFECTOS.....	93
3.4.5. TENACIDAD: ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO TIPO CURVA-R POR MEDIO DEL ENSAYO DE INDENTACIÓN-FLEXIÓN .....	94
3.4.6. ESTUDIO DEL FACTOR DE INTENSIDAD DE TENSIONES: ENSAYO DE DOBLE TORSIÓN .....	100
3.4.6.1. Diagramas $V-K$ .....	102
3.4.6.2. Curva-R por doble torsión .....	104
BIBLIOGRAFÍA.....	107

### CAPÍTULO 4. SISTEMA $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{nW}$

4.1. INTRODUCCIÓN.....	113
4.1.1. LA ALÚMINA: ESTRUCTURA Y PROPIEDADES.....	114
4.1.2. SISTEMA $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{W}$ .....	116
4.2. OBTENCIÓN DE LOS MATERIALES COMPUESTOS DE $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{nW}$ ....	117
4.2.1. CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES DE PARTIDA.....	117

4.2.2. PROCESAMIENTO Y CARACTERIZACIÓN DEL POLVO.....	120
4.2.2.1. Procesamiento del polvo compuesto nanoestructurado $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{nW}$ .....	120
4.2.2.2. Caracterización del polvo de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{nW}$ obtenido .....	128
4.2.3. SINTERIZACIÓN POR SPS (“SPARK PLASMA SINTERING”) .....	132
4.3. CARACTERIZACIÓN DE LOS COMPACTOS OBTENIDOS .....	133
4.3.1. ESTUDIO MICROESTRUCTURAL DE LOS COMPACTOS DE $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{W}$ .....	133
4.3.2. ESTUDIO DE LA COMPOSICIÓN DE LOS COMPACTOS DE $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{W}$ .....	138
4.3.3. PROCESAMIENTOS ALTERNATIVOS PARA EL MATERIAL DE $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{W}$ .	139
4.3.3.1. Pretratamiento térmico a la alúmina de partida .....	139
4.3.3.2. Pretratamiento térmico a la alúmina de partida seguido de molienda por atrición.....	142
4.4. POSIBLES CAUSAS DE LA DENSIFICACIÓN NO HOMOGÉNEA DE LOS MATERIALES.....	144
4.5. PROPIEDADES MECÁNICAS.....	147
4.5.1. DUREZA VICKERS .....	148
4.5.2. TENACIDAD.....	151
BIBLIOGRAFÍA.....	153

## **CAPÍTULO 5. SISTEMA $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{nNi}$**

5.1. INTRODUCCIÓN.....	159
5.2. OBTENCIÓN DE LOS MATERIALES COMPUESTOS DE $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{nNi}$ ...	161
5.2.1. CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES DE PARTIDA .....	161
5.2.2. PROCESAMIENTO Y CARACTERIZACIÓN DEL POLVO .....	162
5.2.2.1. Procesamiento del polvo compuesto nanoestructurado de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{nNi}$ .....	162
5.2.2.2. Caracterización del polvo compuesto nanoestructurado de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{nNi}$ .....	168
5.2.3. SINTERIZACIÓN POR SPS (“SPARK PLASMA SINTERING”) .....	169
5.3. CARACTERIZACIÓN DE LOS COMPACTOS OBTENIDOS .....	172
5.3.1. ESTUDIO MICROSCÓPICO DE LOS COMPACTOS DE $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}$ .....	172
5.3.1.1. Determinación del tamaño final de las partículas de Ni.....	173

5.3.2. DETERMINACIÓN DEL TAMAÑO DE NANOAPRTÍCULAS DE Ni EN LOS COMPACTOS MEDIANTE DIFRACCIÓN DE RAYOS X .....	174
5.4. PROPIEDADES MAGNÉTICAS.....	176
5.5. PROPIEDADES MECÁNICAS .....	179
5.5.1. DUREZA VICKERS .....	179
5.5.2. TENACIDAD .....	187
5.5.3. RESISTENCIA MECÁNICA .....	188
5.5.4. RESISTENCIA AL DESGASTE .....	189
5.6. ESTUDIO DEL SISTEMA ALÚMINA/Ni/TiC Y SU POSIBLE APLICACIÓN COMO HERRAMIENTA DE CORTE .....	192
5.6.1. CARACTERIZACIÓN DEL TiC DE PARTIDA .....	193
5.6.2. PREPARACIÓN DE LOS MATERIALES COMPUESTOS NANOESTRUCTURADOS DE $Al_2O_3$ /Ni/TiC .....	194
5.6.3. CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES COMPUESTOS NANOESTRUCTURADOS DE $Al_2O_3$ /nNi/nTiC.....	195
5.6.3.1. Caracterización microestructural .....	195
5.6.3.2. Caracterización eléctrica.....	196
5.6.3.3. Conductividad térmica .....	197
5.6.4. CARACTERIZACIÓN DE UNA HERRAMIENTA DE CORTE COMERCIAL ....	198
5.6.5. PROPIEDADES MECÁNICAS DE LOS MATERIALES DE $Al_2O_3$ /nNi/nTiC Y SU COMPARACIÓN CON UNA HERRAMIENTA COMERCIAL .....	200
5.6.5.1. Dureza Vickers .....	200
5.6.5.2. Tenacidad .....	201
5.6.5.3. Resistencia mecánica .....	201
5.6.5.4. Resistencia al desgaste .....	203
5.6.6. ESPECIFICACIONES DE HERRAMIENTAS COMERCIALES BASADAS EN C- BN.....	204
5.6.7. VALORACIÓN GLOBAL DEL COMPUESTO $Al_2O_3$ /Ni/TiC COMO HERRAMIENTA .....	204
BIBLIOGRAFÍA .....	207

## CAPÍTULO 6. CONCLUSIONES

6.1. CONCLUSIONES .....	219
-------------------------	-----

PUBLICACIONES DERIVADAS DE LA MEMORIA .....	223
---------------------------------------------	-----

## ANEXO

ANEXO I. SISTEMA $\text{MgAl}_2\text{O}_4/\text{nW}$ .....	227
A1.1. SISTEMA $\text{MgAl}_2\text{O}_4/\text{nW}$ .....	227
A1.2. PROCESAMIENTO DE LOS MATERIALES .....	227
A1.3. CARACTERIZACIÓN DEL POLVO .....	228
BIBLIOGRAFÍA.....	230

ANEXO II. SISTEMA $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}$ POR SINTERIZACIÓN CONVENCIONAL.....	233
A2.1. SISTEMA $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}$ POR SINTERIZACIÓN CONVENCIONAL.....	233
A2.2. CARACTERIZACIÓN MICROSCÓPICA DE LOS COMPACTOS OBTENIDOS .....	234
A2.3. PROPIEDADES MECÁNICAS.....	235
A2.3.1. Dureza Vickers.....	235
A2.3.2. Tenacidad.....	236
A2.3.3. Resistencia mecánica .....	237
A2.3.4. Módulo de Young.....	238
A2.4. CONSIDERACIONES FINALES .....	238
BIBLIOGRAFÍA.....	239



## *CAPÍTULO 1*

### *INTRODUCCIÓN*

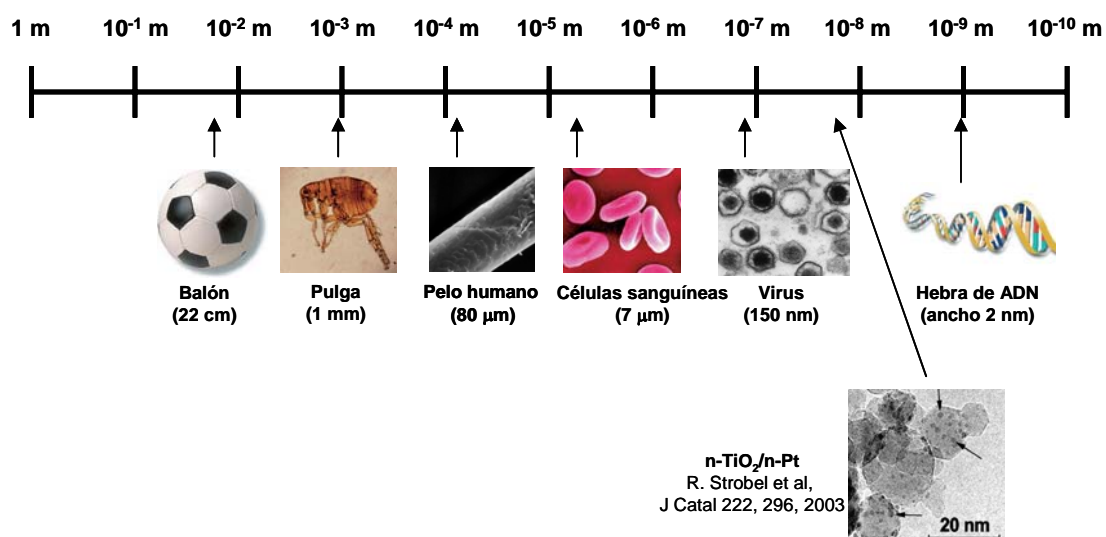
---



## 1.1. DEFINICIÓN DE “NANO” Y SU EFECTO

El prefijo “nano” (símbolo n) es utilizado en el Sistema Internacional de Unidades para indicar un factor de  $10^{-9}$ . Proviene del griego vávoϰ, que significa muy pequeño.

Con propósitos prácticos, se puede decir que todo lo que presente un tamaño menor de 100 nm pertenece a la escala nanométrica<sup>1</sup>, mientras que la escala micrométrica engloba todo lo que tenga unas dimensiones comprendidas entre 100 nm y 100  $\mu\text{m}$ . En la Figura 1.1 se presenta una escala métrica en la que se incluyen ejemplos con dimensiones comprendidas ente los centímetros y los nanómetros.



*Figura 1.1. Escala métrica: Ejemplos.*

Se definen los nanomateriales como aquéllos en los que al menos una de sus dimensiones pertenece a la escala nanométrica. Se pueden clasificar en función de la dimensión de la nanoescala. De este modo, nos podemos encontrar materiales de tamaño nanométrico en sólo una de sus dimensiones (1-D), como es el caso de las películas delgadas, capas o superficies. Otros presentan la escala nanométrica en dos de sus dimensiones (2-D), como es el caso de los nanotubos y los nanohilos; y por último existen materiales que presentan dimensiones nanométricas en todo su volumen (3-D), como son las partículas. Esta tesis se centrará en los materiales nanométricos 3-D.

El enorme interés científico surgido en torno a los nanomateriales es debido a las inusuales propiedades que presentan como consecuencia de sus reducidas dimensiones. Por esta razón, en la literatura científica reciente se pueden encontrar descritas nuevas propiedades electromagnéticas, mecánicas<sup>2,3</sup>, químicas<sup>4</sup>, etc., asociadas al tamaño nanométrico de las partículas<sup>5</sup>.

Muchos de los estudios que se han llevado a cabo durante los últimos años acerca de materiales nanoestructurados indican que las propiedades físicas pueden ser muy diferentes de las encontradas en el mismo sistema cuando el tamaño de partícula es superior (escala micrométrica)<sup>6</sup>. Es el llamado “*efecto nano*” y es debido a que el tamaño nanométrico de las partículas es menor que las “*longitudes características*” que rigen las propiedades evaluadas. En el caso de las propiedades mecánicas, se puede considerar que la longitud característica es la distancia entre dislocaciones, para las propiedades ópticas<sup>7</sup> lo es la longitud de onda y, para las magnéticas<sup>8</sup>, el tamaño de monodominio. El recorrido libre medio será la longitud característica para las conductividades eléctrica y térmica y, además, determinará el comportamiento del material a elevada temperatura.

Por otro lado, si se tiene en cuenta que la reactividad de las partículas se incrementa al aumentar la superficie específica de una manera proporcional a  $1/r$  (siendo  $r$  el radio de la partícula), las nanopartículas presentan una elevada relación área superficial/volumen y al presentar multitud de interfases entre sus constituyentes, se convierten en excelentes catalizadores.

Basándonos en todas estas premisas, el interés por los materiales nanoestructurados con un tamaño de grano medio de decenas de nanómetro<sup>9,10</sup> está en continuo crecimiento y se está realizando un enorme esfuerzo en la preparación, caracterización y en la comprensión de sus propiedades.

## 1.2. EL POTENCIAL EXTRAORDINARIO DE LAS NANOPARTÍCULAS

La ciencia y tecnología a niveles nanométricos previsiblemente facilitará, en gran medida, un incremento en el avance de los materiales y tecnologías ya existentes. Se puede decir que la “*nanotecnología*” es una ciencia aún emergente y se puede prever



Productos que, hoy en día, presentan nanopartículas en su composición son, por ejemplo, productos médicos o concernientes a la salud, tanto para el diagnóstico de enfermedades, como para la administración de medicamentos<sup>12</sup>: pruebas de embarazo basadas en nanopartículas de oro menores de 50 nm que cambian su color (rojo o azul), máscaras respiratorias, apósitos para heridas que contienen nanopartículas de plata que presentan un efecto antimicrobiano, cremas para dolores articulares y musculares que contienen liposomas que pueden penetrar a través de la piel, adhesivos dentales, dentífricos que pueden prevenir la formación de caries que se basan en que compuestos fluorados se pueden transformar en nanopartículas de fluoruro de calcio de unos 10 nm en la boca y los dientes son capaces de absorberlo protegiéndose así frente a la formación de caries, etc.

Dentro del cuidado personal, la nanotecnología se encuentra presente en cremas faciales, también en protectores solares, tanto de la piel como del color del cabello, en champúes y mascarillas. En el caso de las cremas faciales, la casa comercial francesa L'OREAL ha patentado una tecnología por la que se encapsula vitamina A en unos polímeros de 200 nm que se disuelven bajo la piel liberándose así la vitamina; ZELENS incorpora fulerenos C-60 nanométricos, que presentan un marcado carácter antioxidante.

Pero la nanotecnología ha llegado también al mundo del deporte. Un ejemplo se encuentra en pelotas de tenis que tienen un recubrimiento interno compuesto que les ayuda a mantener la forma, raquetas y bates de baseball hechos de fibras de carbono, en pelotas y palos de golf que incorporan fulerenos y en bicicletas muy ligeras que incorporan nanotubos de carbono.

En el mundo del motor, los neumáticos también han comenzado a incorporar esta tecnología con elastómeros que evitan derrapar y disminuyen la abrasión; en los automóviles, algunos de ellos presentan partes hechas de un compuesto plástico con nanotubos de carbono que tiene la peculiaridad de retornar a su forma habitual tras recibir un fuerte impacto, aunque también pueden incorporar recubrimientos antirreflejantes, convertidores catalíticos, ventanas que protegen del sol, y nanocomposites termoplásticos. En los parabrisas se están incorporando vidrios que presentan un efecto superhidrofóbico o autolimpiable basado en la flor de loto, del

mismo modo también se aprovecha este efecto (basados en  $\text{TiO}_2$ ) para las ventanas de los edificios para repeler no sólo el agua, sino también la suciedad y la luz ultravioleta.

En los hogares, muchos de los electrodomésticos también incluyen esta tecnología: lavadoras, neveras, aires acondicionados y microondas incorporan nanopartículas de plata beneficiándose de su efecto bactericida. Hasta incluso se han fabricado inodoros autolimpiables presentando acabados con rugosidades de tan sólo 30 nm, de modo que, tanto la suciedad como las bacterias y mohos son incapaces de acumularse en ellos. Otros ejemplos son envases para la conservación de alimentos (que evitan la proliferación de microorganismos alargando la vida del alimento), ambientadores, diamantes sintéticos, blanqueadores dentales... Con el control de las propiedades superficiales de tejidos y pinturas, se están desarrollando materiales mejorados que presentan propiedades como la transpirabilidad o resistencia al agua, o bien tejidos en ropas y alfombras resistentes a manchas. En las prendas de abrigo podemos conseguir un tejido que nos proteja mucho mejor del frío, que no se cargue con electricidad estática y que no acumule hongos ni malos olores.

También se han desarrollado nanodetergentes, e incluso en el campo de la alimentación ha llegado la nanotecnología, como en aceites que liberan mejor sus nutrientes, y se pueden llegar a mejorar texturas y sabores.

Otra aplicación ampliamente extendida es en sensores, como los detectores de metales pesados<sup>13</sup>.

Dentro de la multifuncionalidad que pueden llegar a presentar, otros ejemplos los constituyen aplicaciones más enfocadas en el campo de la energía como podrían ser las placas solares<sup>14,15</sup>.

Algún ejemplo, enfocado más en aplicaciones estructurales, donde se aprovechan las excelentes propiedades que pueden llegar a presentar las nanopartículas y las nanoestructuras se encuentra en los implantes<sup>16</sup> (dentales, de rodilla o de cadera) y en las herramientas de corte<sup>17</sup>.

Sin embargo, a pesar del potencial extraordinario de las nanopartículas y nanomateriales, existen algunos problemas que se deben resolver antes de generalizar su industrialización y uso.

### 1.3. PROBLEMAS COMUNMENTE ASOCIADOS A LAS NANOPARTICULAS Y NANOMATERIALES

Existen diversos problemas asociados a la síntesis de nanopartículas y a la fabricación de nanomateriales. El primer problema que hay que afrontar es la propia síntesis de nanopartículas.

#### 1.3.1. SÍNTESIS Y MANIPULACIÓN DE LAS NANOPARTÍCULAS

Los métodos de síntesis tradicionales que se han adaptado para la obtención de nanopartículas, se pueden englobar en tres grandes grupos:

(i) *Métodos en estado sólido*, como son los procesos de activación mecánica<sup>18</sup>, por los que se pueden obtener elevadas cantidades de muestra, pero la contaminación es un gran problema.

(ii) *Síntesis en fase gaseosa*, las nanopartículas se obtienen en fase gas para su posterior deposición sobre un sustrato sólido. La fase vapor se puede obtener mediante varias técnicas como son la deposición por haces de iones o “*ion sputtering*”<sup>19</sup>, ablación laser<sup>20</sup>, evaporación térmica, crecimiento químico o físico epitaxial por fase vapor<sup>21,22</sup> (CVD o PVD “*Chemical o Physical Vapor Deposition*”) o por haces moleculares (MBE, “*Molecular Beam Epitaxy*”) <sup>23</sup>, láser pirólisis<sup>24</sup>, etc.

(iii) *Métodos por vía húmeda*, por los que se obtienen nanopartículas a través de la descomposición térmica o hidrotermal del precursor. Suelen ser procesos poco costosos y en los que se consiguen preparar grandes cantidades de material<sup>25</sup>. Sin embargo, pueden presentar problemas de aglomeración de partículas. Como posibles ejemplos se encuentra la síntesis vía sol-gel<sup>25</sup>, métodos electroquímicos<sup>26</sup>, etc.

Hoy día, existe todo un campo abierto de investigación en las diferentes áreas de la ciencia de materiales y de la química coloidal. De hecho, la única forma de minimizar la aglomeración del polvo nanoestructurado es a través de la formación de un coloide homogéneo, mediante la perfecta dispersión de las nanopartículas en un medio líquido. Sin embargo, el pequeño tamaño de partícula, comparable al espesor de la doble capa del coloide, además de su especialmente gran superficie específica, acelera los procesos de aglomeración<sup>27</sup>.



El gran inconveniente común a todos los métodos de síntesis expuestos es el bajo rendimiento que se obtiene, lo que hace que se conviertan, por lo general, en procesos con un elevado coste. Además, tras la síntesis de las nanopartículas, su manipulación plantea una dificultad añadida por su tendencia a aglomerarse debido a su pequeño tamaño y su elevada superficie específica<sup>28-31</sup>. Las fuerzas atractivas de Van der Waals son responsables, en gran medida, de las indeseadas aglomeraciones que implican un aumento de tamaño de grano medio final. Todos los beneficios que se obtienen con el “efecto nano”, se pueden llegar a perder por el crecimiento de las nanopartículas o bien, porque se formen agregados por el simple hecho de entrar en contacto físico. La manipulación de las nanopartículas es un tema que se ha de tener muy en cuenta durante el diseño de aplicaciones prácticas de nanomateriales.

Otro riesgo muy importante asociado las nanopartículas es su toxicidad.

### 1.3.2. TOXICIDAD DE LAS NANOPARTÍCULAS

Con las nanopartículas se consiguen modificar las propiedades de los materiales, pero también potenciar su toxicidad debido a la elevada reactividad superficial que presentan. Si tienen un determinado tamaño, al ser inhaladas, pueden pasar a formar parte de los mecanismos de difusión del cuerpo humano, en todas las zonas del tracto respiratorio<sup>32</sup>. Su pequeño tamaño facilita que penetren en las células y su transporte a través del torrente sanguíneo y la circulación linfática, alcanzando órganos y glándulas de forma potencialmente peligrosa para la salud del ser humano<sup>33</sup>. En cuanto al contacto con la piel, existe alguna evidencia de que, con la exposición de la piel a las nanopartículas, éstas acaban penetrando, principalmente, en la capa más externa, pero pudiendo también penetrar en capas más internas y, por consiguiente, poder incorporarse al torrente sanguíneo<sup>34</sup>. Como regla general, cuanto menor sea el tamaño, más cantidad se podrá absorber en el cuerpo humano y por tanto mayor será la movilidad<sup>35</sup>.

### 1.3.3. FABRICACIÓN DE NANOMATERIALES

El éxito en las aplicaciones comerciales de los nanomateriales reside en el poder consolidarlos manteniendo el tamaño de grano nanométrico y poder así aprovecharse de las excelentes propiedades que presentan las nanopartículas<sup>36</sup>.

Hasta la fecha, existen muchos problemas asociados a la fabricación de nanomateriales. Muchos materiales requieren un conformado previo a su sinterización, pero las técnicas de conformado para dar lugar a volúmenes densos presentan serias limitaciones cuando se trabaja con nanopartículas. Es muy probable que los empaquetamientos no sean homogéneos, quedando cierta porosidad residual que se traduce en una baja densidad en verde. La densidad de los compactos en verde depende de las fuerzas de fricción presentes en los polvos nanoparticulados que se originan a partir de las fuerzas electrostáticas, de Van der Waals y las fuerzas de adsorción de las superficies, por lo que, una vez más, se vuelve a plantear el problema de la aglomeración. Estas fuerzas son significativamente importantes en las nanopartículas, ya que forman aglomerados duros e interaglomerados de un tamaño relativamente grande.

Las técnicas tradicionales de consolidación, presentan una fuerte limitación por no ser capaces de mantener el tamaño nanométrico de los materiales durante los procesos de sinterización. Se pone de claro manifiesto la reactividad de las nanopartículas con la disminución de los puntos de fusión en función del tamaño<sup>37,38</sup>. Debido a esta disminución del punto de fusión de las nanopartículas, también se ve limitada la temperatura a la que pueden ser sinterizados materiales de este tipo. Para estos sistemas, el comienzo de la sinterización se da en el intervalo  $0,2T_f - 0,3T_f$ , a diferencia de los polvos convencionales que normalmente comienzan la sinterización en el intervalo  $0,5T_f - 0,8T_f$  siendo  $T_f$  la temperatura de fusión<sup>36</sup>. Por este motivo, las técnicas tradicionales presentan limitaciones y, además, los sistemas nanoparticulados suelen precisar una sinterización asistida mecánicamente.

De este modo, durante los últimos años, con el avance de la nanotecnología, se ha hecho necesario el desarrollo de múltiples técnicas de procesamiento y consolidación fruto de la superación de los retos a afrontar que se plantean en el diseño de los nanomateriales, es decir, se persigue la fabricación de nanomateriales totalmente densos, libres de contaminación y donde, además, no crezca el tamaño de grano.

Como consecuencia de todos los problemas expuestos con anterioridad, el objetivo que se persigue para la fabricación de nuevos nanomateriales está basado en el diseño, de manera muy precisa y ajustada, de las propiedades deseadas en los materiales resultantes apoyándose en procesamientos capaces de ofrecer un riguroso control de las

nanoestructuras, así como el control de las características químicas y cristalinas de los materiales. Por último, se busca el poder escalar los procesos de producción de los nanomateriales a nivel industrial, ya que este aspecto constituye, al día de hoy, una seria limitación. Por un lado está su elevado coste, que es siempre muy superior al de los materiales microestructurados, pero el valor añadido que presentan los productos finales, supera con creces sus costes de fabricación. El gran problema es que la mayoría de industrias no están adaptadas aún a la tecnología necesaria para su procesamiento. Por otro lado, el ritmo de producción de este tipo de materiales es, todavía, muy bajo.

#### 1.4. MATERIALES NANOCOMPUESTOS

Una forma de obtener nanopartículas bien dispersas, de manera que se eviten los problemas anteriormente expuestos, es depositándolas o embebiéndolas en una matriz con un tamaño de grano mayor. Los materiales nanocompuestos pueden ser la solución para poder manipular las nanopartículas y aprovecharse de sus excepcionales propiedades evitando los riesgos de aglomeración o agregación y, hasta incluso, su toxicidad si el tamaño de grano de la matriz es lo suficientemente grande. La clave está, entonces, en la selección de una matriz adecuada, que sea inerte y cuya naturaleza no distorsione las propiedades que se quieren explotar. De ahí que, recientemente, se haya empezado a considerar el concepto de nanocompuesto o material compuesto nanoestructurado<sup>39</sup>, que está basado en un control pasivo de las microestructuras mediante la incorporación de segundas fases nanométricas dispersas en matrices cerámicas o poliméricas<sup>40</sup>. El concepto de diseño de los nanocompuestos puede ser aplicado a sistemas cerámica/metal, metal/cerámica y polímero/cerámica.

Existen multitud de posibles materiales compuestos de diferente naturaleza. Para cada caso habrá que diseñar un procesamiento que permita la síntesis de nanopartículas con un tamaño de grano adecuado, perfectamente dispersas y homogéneamente distribuidas en el interior o sobre la matriz seleccionada. Ya que muchas de las propiedades de las nanopartículas varían en función de la distribución de tamaños y forma de las mismas, el control de estos factores resulta crucial en el procesamiento. Por tanto, conseguir una buena dispersión y tamaño de partícula adecuado no es trivial<sup>41</sup>.

Este trabajo de tesis se centrará, principalmente, en el estudio de sistemas cerámica/metal nanoestructurados.

## 1.5. MATERIALES NANOCOMPUESTOS CERÁMICA/METAL

Para el control morfológico de las nanopartículas, en concreto las metálicas, es normal el empleo de un soporte cerámico que evite la aglomeración de las mismas favoreciendo también su manipulación. Las dispersiones se pueden caracterizar como intra- o inter-granulares (Figura 1.3). Estos materiales se pueden obtener por la incorporación de cantidades muy pequeñas de segundas fases en la matriz cerámica. Éstas segregan en los bordes de grano con un gradiente de concentración o pueden precipitar como partículas, moléculas, o clusters en los bordes de grano o en el interior de los mismos.

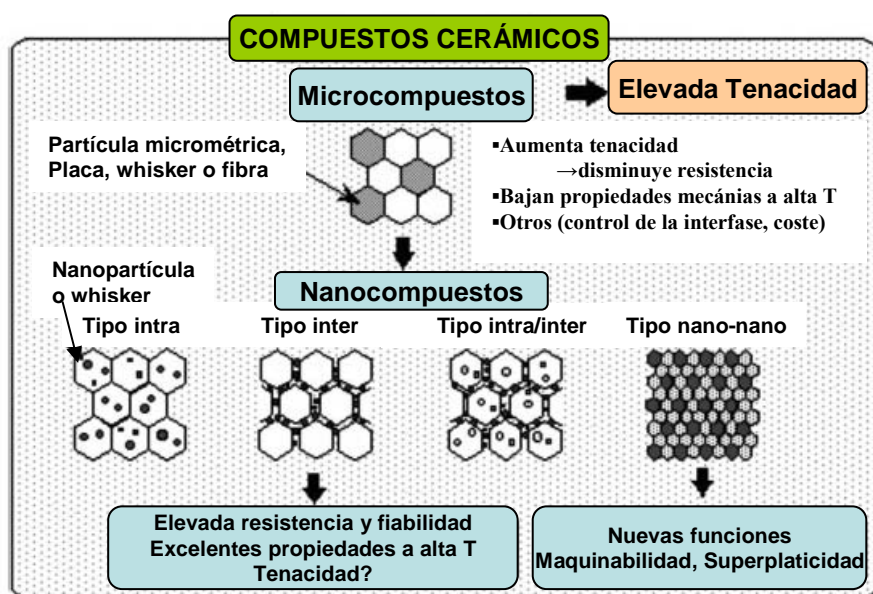


Figura 1.3. Tipos de materiales compuestos de matriz cerámica.

Mediante la dispersión de segundas fases metálicas en matrices cerámicas se consiguen mejorar las propiedades mecánicas (por ejemplo, tenacidad). Existen varios mecanismos que aumentan la tenacidad dificultando el avance de la fisura al reducirse localmente el factor de intensidad de tensiones en la punta de grieta. Con estos mecanismos se consigue que el factor de intensidad de tensiones local disminuya

produciéndose un aumento de tenacidad aparente. Por tanto, para evaluar la dependencia de la tenacidad con el tamaño de grieta, es necesario el estudio del comportamiento tipo curva-*R*. También se hace necesario abordar el estudio de la propagación subcrítica de grietas de un material destinado a soportar esfuerzos mecánicos como componente estructural.

Las dispersiones intragranulares provocan la generación y fijación de dislocaciones durante el procesamiento, calentamiento, enfriamiento y/o el control in situ del tamaño y la forma de los granos cerámicos de la matriz. El papel que juegan las segundas fases, especialmente en la escala nanométrica, es muy importante en los óxidos cerámicos, volviéndose dúctiles algunos de ellos a elevadas temperaturas<sup>42</sup>. Las nanodispersiones intergranulares juegan papeles importantes en el control de la estructura del borde de grano tanto en las cerámicas oxídicas ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ) como no oxídicas ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{SiC}$ ), mejorando sus propiedades mecánicas a alta temperatura<sup>43-46</sup>.

La resistencia mecánica se ve mejorada debido a un refinamiento microestructural por la dispersión de las nanopartículas metálicas. Cuando las nanopartículas dispersas en las matrices oxídicas son metales de transición, el ferromagnetismo es un suplemento de alto valor añadido para las excelentes propiedades mecánicas que puede presentar el compuesto<sup>47,48</sup>. Además, se ha encontrado una buena respuesta magnética a tensiones aplicadas en estos nanocompuestos cerámica/metal ferromagnéticos, permitiendo la posibilidad de detectar de una forma remota la iniciación de fracturas o deformaciones en los materiales cerámicos<sup>42</sup>.

Recientemente, se han hecho esfuerzos para conseguir materiales con durezas similares o superiores a las del diamante<sup>49</sup>. Estos materiales deben presentar enlaces altamente direccionados, cortos y fuertes. La dureza también se puede ver aumentada con la introducción de estructuras en la escala nanométrica que eviten la migración de dislocaciones.

### 1.5.1. PROCESAMIENTO

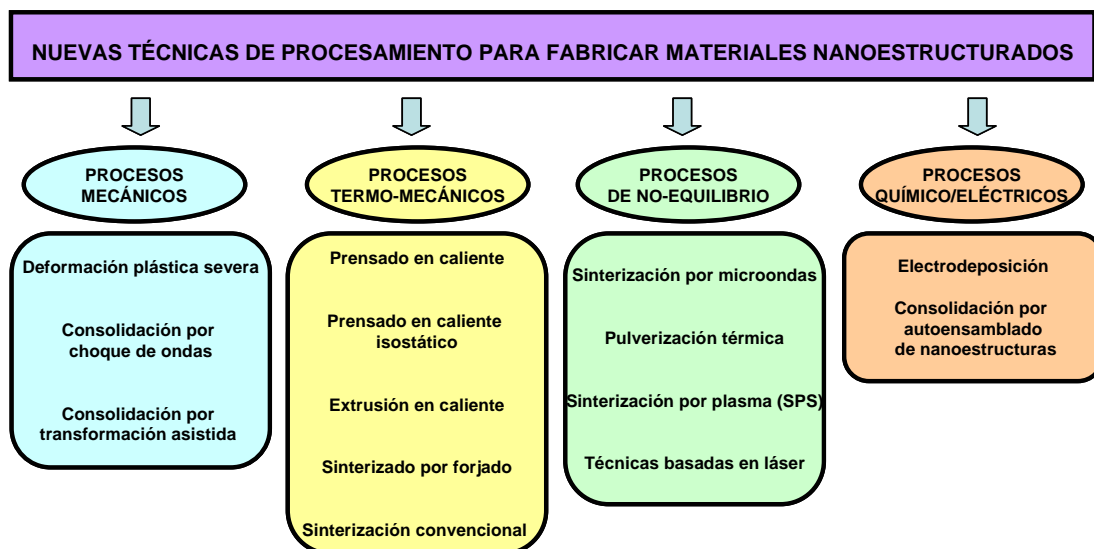
Los métodos de procesamiento tradicional coloidal de las cerámicas se vuelven tediosos para las suspensiones de nanopartículas porque éstas flocculan a concentraciones mucho más pequeñas que las de las suspensiones microparticuladas<sup>27</sup>,

esto induce la formación de muchos defectos y aglomerados durante los posteriores procesos de consolidación<sup>50</sup>.

En caso de que las nanopartículas se obtengan por vía húmeda, puede ser necesaria la adición de defloculantes a la suspensión para evitar las indeseadas aglomeraciones. Por el contrario, si las nanopartículas se obtienen por métodos en seco, suele acostumbrarse a usarlas como “*pellets*” prensadas o embebidas en una matriz. En cualquiera de los casos, el procesamiento se vuelve una ardua tarea debida a la aglomeración y/o contaminación de las nanopartículas<sup>5</sup>.

La ciencia y tecnología de las cerámicas hace uso de la técnica de la sinterización para obtener compactos densos. Sin embargo, para poder conseguir una pieza en verde libre de defectos y, por consiguiente, un material compacto monolítico por sinterización, se requieren procesamientos no convencionales<sup>5</sup>.

La síntesis de nanopartículas cerámicas, metálicas o combinaciones de ambas ha progresado substancialmente en la última década, sin embargo, la consolidación de estos sistemas nanoparticulados hasta alcanzar la densidad teórica y que a su vez no se produzca crecimiento de grano sigue siendo un problema. En la Figura 1.4 se presenta un resumen de las diferentes nuevas técnicas de procesamiento para materiales cerámica/metal<sup>36</sup>.



**Figura 1.4.** Nuevas técnicas de procesamiento para la obtención de materiales nanoestructurados cerámica/metal.

El presente trabajo de tesis se centrará en procesamientos por vía húmeda para la síntesis de nanopartículas metálicas depositadas sobre matrices cerámicas, por ser métodos sencillos, de bajo coste y fácilmente escalables. Partiendo de una sal precursora del metal, se consiguen depositar las nanopartículas, después de un tratamiento de reducción, sobre los granos de las matrices cerámicas seleccionadas. De este modo, debido a la generación de las nanopartículas *in situ*, se evitan, en gran medida, todos los problemas expuestos anteriormente concernientes a la aglomeración y manipulación de las nanopartículas.

La técnica de sinterización elegida para retener el tamaño de grano nanométrico de las microestructuras obtenidas ha sido el SPS (“Spark Plasma Sintering”) o sinterización asistida por corriente continua pulsada. Esta técnica de consolidación posee la virtud de poder combinar elevadísimas velocidades de calentamiento y enfriamiento con la aplicación de una presión uniaxial, reduciéndose, en gran medida, los tiempos y temperaturas necesarios para la obtención de materiales compactos con respecto a las técnicas de sinterización convencionales<sup>36</sup>. Los fundamentos y ventajas que justifican la selección de esta técnica se describen en detalle en el apartado 2.2.3 de la memoria.

Los materiales compuestos cerámica/metal, en general, presentan un gran interés para aplicaciones estructurales.

### 1.5.2. APLICACIONES ESTRUCTURALES

Las cerámicas oxídicas se consideran hoy en día materiales totalmente aptos para aplicaciones técnicas debido a su procesamiento relativamente fácil y por poseer altos valores de dureza. Sin embargo, presentan el inconveniente de ser demasiado frágiles y propensas a la propagación subcrítica de grietas<sup>51</sup>. Cuando estas cerámicas se ven expuestas al aire o en ambientes húmedos, moléculas de agua se pueden adsorber en la punta de grieta y, en consecuencia, la energía superficial se ve fuertemente disminuida convirtiéndolas, de este modo, en poco aconsejables para muchas aplicaciones estructurales de elevado riesgo.

Para resolver este importante problema, la combinación cerámica-metal se ha convertido durante los últimos años en un tópico muy atractivo desde un punto de vista científico y tecnológico<sup>52</sup>, debido a la mejora que se obtiene en las propiedades

mecánicas (y en particular de la tenacidad), dispersando partículas metálicas en el seno de la matriz cerámica<sup>53-57</sup>.

Las cerámicas, y los materiales compuestos cerámica/metal, se han ido abriendo camino durante las últimas décadas en el ámbito de la defensa<sup>58,59</sup>. La causa es que presentan costes de fabricación relativamente bajos (por el elevado valor añadido que presentan), son ligeros, los procesamientos son fácilmente escalables y presentan unas propiedades únicas. Además, también existe un espectacular atractivo en el estudio de materiales que puedan ser aptos para aplicaciones de fusión energética<sup>60,61</sup>. Las cerámicas están siendo requeridas para diversas aplicaciones que impliquen resistencia en un ambiente de intensa irradiación de neutrones, como por ejemplo es el caso del reactor experimental termonuclear internacional, ITER (*“International Thermonuclear Experimental Reactor”*)<sup>62</sup>.

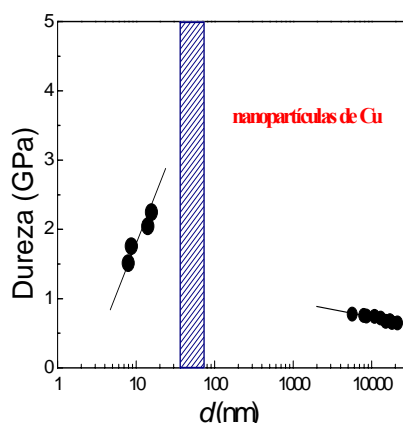
Como ya ha sido comentado antes, las propiedades físicas no escalan con el tamaño de partícula<sup>6</sup>. En el caso específico de las propiedades mecánicas, se ha comprobado la presencia, por un lado, de superplasticidad en materiales monolíticos nanoestructurados y, por otro, de fenómenos de rigidización o supermódulo y endurecimiento, más conocido por efecto Hall-Petch<sup>9,63</sup>. La condición principal que determina las propiedades mecánicas de los materiales nanoestructurados a bajas temperaturas, consiste en la no activación de dislocaciones en partículas inferiores a un determinado tamaño crítico. Las propiedades mecánicas macroscópicas están fuertemente limitadas por los procesos plásticos que surgen por el movimiento de dislocaciones. En todo material aparece una tensión crítica de dominio plástico,  $\sigma_y$ , que es especialmente baja para el caso de metales, lo que los hace blandos y maleables. Sin embargo, a medida que el tamaño de cristal se reduce, la tensión en punta de apilamiento de las dislocaciones (que depende del vector de Burgers, del módulo de cizalladura y de la interfase de la partícula), aumenta, dando lugar al efecto Hall-Petch<sup>64,65</sup>

$$\sigma_y = \sigma_{y0} + k \cdot d^{-1/2} \quad (1.1)$$

Esta relación establece que la tensión umbral de plasticidad, e indirectamente la dureza, crece para tamaños de partícula pequeños. En el caso de los metales se han



encontrado aumentos de dureza de hasta un factor de 10 para nanopartículas de cobre<sup>66,67</sup> (Figura 1.5), y aumentos de un factor entre de 3 y 5 para recubrimientos duros de materiales covalentes<sup>63</sup> (TiN, SiC, ...).



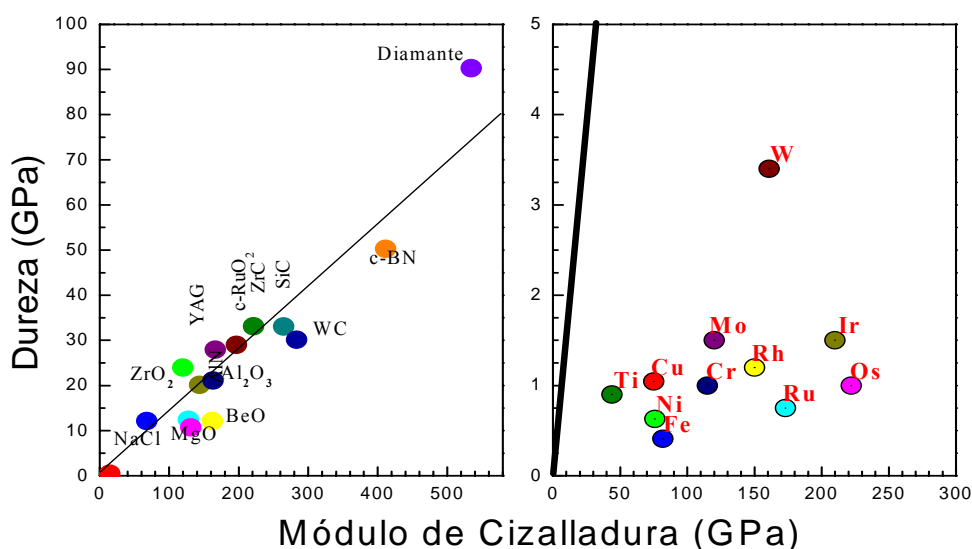
**Figura 1.5.** Dureza de agregados compactos de nanopartículas de Cu en función del tamaño.

La zona rayada que se presenta en la Figura 1.5, es una zona singular. Si se proyectan sobre ella la tendencia que siguen los valores de dureza para las partículas de Cu con tamaños comprendidos entre los 5 y 20 nm, junto con la correspondiente a tamaños micrométricos, se aprecia que, en dicha zona, existe una clara discontinuidad. Es decir, se observa un comportamiento atípico de la dureza en función del tamaño de grano, que puede estar relacionado con el bloqueo de dislocaciones, tanto en el interior como en el borde de grano.

Otro efecto hallado en materiales nanoparticulados es el crecimiento de las constantes elásticas o supermódulo. Este efecto se ha visto que puede aparecer en nanocristales<sup>9</sup>. Su origen parece estar relacionado con la morfología de los nanocristales. El modelo aceptado para estas nanoestructuras<sup>68</sup> supone que el interior está formado por un núcleo cristalino rodeado por unas monocapas (1-3 nm) de átomos muy mal coordinados. Este recubrimiento, al estar expandido, comprime al núcleo cristalino, incrementando sus propiedades elásticas.

El aumento de las constantes elásticas también induce, indirectamente, un incremento de la dureza de las nanopartículas. Se conoce que existe una tendencia casi lineal que determina que la dureza en materiales no plásticos está correlacionada con el módulo de cizalladura<sup>69</sup> (G). Así, los materiales más duros que se conocen (diamante, c-

BN, WC, etc.) son también los más rígidos. Si la misma regla se aplica a las nanopartículas, resulta que un incremento en los módulos elásticos repercutirá indefectiblemente en su dureza. En la Figura 1.6 se representan los valores de dureza en función del módulo de cizalladura para diversas cerámicas y metales.



**Figura 1.6.** Dureza de diversos materiales no metálicos (izda.) y metálicos (dcha.) en función de su módulo de cizalladura.

En dicha figura se puede apreciar cómo las cerámicas, al no presentar deformación plástica, siguen perfectamente la tendencia que predice la línea recta entre la dureza y el módulo  $G$ . Por el contrario, los metales sí que presentan una deformación plástica y dicha dependencia no existe (Figura 1.6 derecha). Si el tamaño de partícula de los mismos fuera nanométrico, de modo que no se pudieran deformar plásticamente debido a la ausencia de dislocaciones, su dureza aumentaría siguiendo una relación lineal con  $G$  similar a la observada en los materiales cerámicos. Esta hipótesis es la que se intenta reflejar con la línea recta en la gráfica.

El modelo de capas blandas que rodean al núcleo, también explica el llamado “efecto Hall-Petch inverso”<sup>9,70</sup> (Figura 1.5), es decir, la reducción de la dureza para agregados de nanopartículas metálicas, cuando éstas tienen tamaños menores de unos 20 nm. En estos casos, la fase blanda externa es mayoritaria. Para tamaños intermedios (zona rayada de la Figura 1.5) no hay una teoría clara que explique el comportamiento de los nanocristales metálicos. Se puede decir que en dicha zona, al no estar presente la

fase amorfa (capas blandas), el deslizamiento entre fronteras de grano no se ve favorecido, de modo que la dureza tiende a aumentar su valor.

Desde el punto de vista estructural, los materiales nanocompuestos cerámica/metal han sido estudiados con menos dedicación que los nanocompuestos cerámica/cerámica, en donde especialmente los sistemas covalentes formados por una matriz amorfa con nanopartículas duras cristalinas embebidas<sup>63,71</sup> han acaparado la mayor parte de la labor científica en el campo de los materiales cerámicos compuestos nanoestructurados. Sin embargo, en estos últimos años se ha puesto claramente de manifiesto que la dispersión de una segunda fase metálica (Mo, Ag, Ni, W, Ti, Cu, Co...) en forma de nanopartículas (<100 nm) en una matriz cerámica (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>, ...) aumenta de forma notable las propiedades mecánicas (resistencia mecánica y dureza) de las matrices cerámicas<sup>72-78</sup>. Por otro lado, es bien conocido que los materiales metálicos en el rango nanométrico muestran una menor ductilidad que estos mismos materiales con un tamaño de grano superior<sup>79</sup>.

Una posible aplicación de los materiales nanoestructurados con elevada dureza se encuentra en las herramientas de corte y mecanizado. Se están dedicando muchos esfuerzos al diseño de materiales superduros (con durezas superiores a los 25 GPa). A pesar de que el diamante es el material más duro conocido, y es irremplazable en herramientas de desbastado, taladros, herramientas de corte para cementos, piedras de pulido, y herramientas de mecanizado, presenta el gran inconveniente de reaccionar con el Fe y el Si, por lo que no puede ser empleado en una aplicación tan demandada por la industria como es el mecanizado del acero. Por esta causa, durante los últimos 20 años se han venido estudiando otros materiales superduros alternativos como son los carburos, nitruros y boruros. Sin embargo, presentan otro gran inconveniente y es que durante la síntesis de estos materiales intrínsecamente duros se precisan condiciones extremas de presión y temperatura.

En ocasiones, se requieren herramientas con formas muy específicas, como ruedas dentadas, que presentan ciertos relieves y perfiles intrincados difíciles de mecanizar. Si los materiales son conductores, se hace posible la mecanización por descargas eléctricas o EDM, siglas que provienen del inglés “*Electro Discharge Machining*”. Para muchos sistemas, la solución ha sido la adición de una tercera fase al sistema cerámica/metal que lo haga conductor, como por ejemplo, el TiC.

Suelen requerirse materiales cerámicos avanzados que puedan soportar altas temperaturas ( $>1500^{\circ}\text{C}$ ) sin degradación u oxidación para aplicaciones estructurales tales como componentes de motores, turbinas de gases, intercambiadores de calor catalíticos, sistemas de combustión y barreras térmicas.

Estos materiales micro y nanoestructurados así como los recubrimientos cerámicos duros, estables a altas temperaturas, y resistentes a la oxidación son también muy demandados para aplicaciones en la industria aeronáutica y aeroespacial, para su empleo como barreras térmicas.

También existe la posibilidad de encontrar aplicaciones médicas siempre y cuando los constituyentes sean biocompatibles como son los implantes dentales y las prótesis de rodilla y cadera<sup>80</sup>.

Este trabajo de tesis se centrará en la obtención de materiales que presenten elevada dureza mediante la dispersión de nanopartículas metálicas en una matriz cerámica, basándonos en el efecto Hall-Petch<sup>64,65</sup> y en el modelo teórico del endurecimiento propuesto por Pecharromán *et al*<sup>81</sup>.

### 1.5.3. APLICACIONES FUNCIONALES

Los materiales cerámica/metal encuentran sus aplicaciones funcionales en ámbitos muy dispares<sup>82</sup>.

Los semiconductores nanoestructurados presentan propiedades de óptica no lineal. Uno de sus posibles usos es como una de las capas de las células solares<sup>82</sup>.

Las propiedades de la soldadura en frío combinada con su ductilidad los hace muy apropiados para el enlace metal-metal especialmente en la industria electrónica.

Se han utilizado nanocompuestos magnéticos para la transferencia de fuerza mecánica (ferrofluidos), almacenamiento de información de alta densidad y refrigeración magnética<sup>42</sup>.

Los clusters metálicos nanoestructurados y coloides de composiciones mono- y pluri-metálicas tienen un especial impacto en aplicaciones catalíticas. Se ha demostrado que presentan ventajas sustanciales en cuanto a actividad, selectividad, tiempo de vida en transformaciones químicas y electrocatálisis<sup>82</sup> (baterías y pilas de combustible). Ya que la actividad catalítica de las nanopartículas metálicas depende en gran medida de su forma y tamaño, cuanto menor sea éste mayor será la superficie específica, lo que

favorecerá las aplicaciones catalíticas del material. También se han venido empleando en términos de mayor ligereza y mayor eficiencia energética, para poder ser usados como dispositivos en teléfonos móviles y ordenadores portátiles. En este ámbito, se han estudiado muchos metales u óxidos metálicos soportados sobre cerámicas oxídicas para aplicaciones muy diversas, debido a que muchos metales han resultado ser catalíticamente activos como, por ejemplo, V, Nb, Ta, Re, Rh, Rb, Co, Fe, Mn, Pt, Mo, etc., con tamaños comprendidos entre algunos nanómetros y aproximadamente 0.5 micras<sup>83-91</sup>. Es muy común encontrar catalizadores de este tipo en diversos procesos con aplicaciones muy diferentes, como por ejemplo en industrias químicas, en protección del medio ambiente (como convertidores catalíticos en automóviles), en la reducción de emisiones de NO<sub>x</sub> en plantas energéticas, en las refinerías de petróleo, en síntesis de fármacos, procesos petroquímicos, etc<sup>83</sup>.

La tecnología de los nanocompuestos es también aplicable a las cerámicas funcionales como son la ferroeléctricas, piezoléctricas, varistores, y materiales conductores iónicos. Incorporando una pequeña cantidad de nanopartículas cerámicas o metálicas en una matriz de BaTiO<sub>3</sub>, ZnO o ZrO<sub>2</sub> cúbica, se pueden mejorar significativamente la resistencia mecánica, dureza y tenacidad, que son propiedades muy importantes a la hora de crear dispositivos electrónicos altamente fiables operando en condiciones medioambientales severas<sup>92</sup>. Además, la dispersión de nanopartículas o nanohilos de metales conductores puede mejorar las propiedades eléctricas.

## 1.6. OBJETIVOS

El objetivo principal de esta tesis consiste en la obtención de materiales compuestos nanoestructurados cerámica/metal superduros ( $H_V > 25$  GPa) y que, a su vez, presenten buenas propiedades mecánicas (principalmente,  $\sigma_f$ ,  $K_{IC}$  y resistencia a la abrasión) y térmicas ( $k$ ), para poder ser utilizadas como herramientas de corte o mecanizado de aceros.

Para la selección de los sistemas cerámica/metal que se van a estudiar, se ha tomado como base las propiedades de las cerámicas y los metales que se presentan en la Figura 1.6, es decir, se buscan materiales que, además de ser químicamente compatibles, y presentar elevados valores de módulos de cizalladura o módulo  $G$  (que presenten alta rigidez), posean coeficientes de dilatación térmica similares, evitando así, en mayor medida, la presencia de tensiones residuales en el compacto final. De todos los metales que se presentan en dicha figura, los que poseen un módulo  $G$  más alto (Os, Ir, Ru y Rh) resultan ser extremadamente costosos. El Mo, además de haber sido objeto de estudio con anterioridad<sup>54,55,93</sup>, presenta una química compleja y no es muy resistente a la oxidación. Por otro lado, Ti y Cu no son refractarios, el Cr es tóxico y el Fe muy reactivo. Por consiguiente, los metales objeto de estudio se han limitado al Ni y W.

En cuanto a las posibles matrices, las cerámicas oxídicas son mejores que las no oxídicas ya que no reaccionan con los metales. Dentro de las cerámicas oxídicas, las de mayor interés por sus propiedades mecánicas serían la alúmina, la espinela (de Al y Mg) y la zircona. La zircona ya ha sido estudiada en trabajos previos dentro del grupo<sup>94-97</sup>, por tanto, el presente trabajo de tesis se centrará en los siguientes sistemas:

- Espinela-(micro/nano)W
- Alúmina-nW
- Alúmina-nNi

La técnica seleccionada para evitar el crecimiento de grano durante la sinterización de estos nanomateriales ha sido el SPS, aunque en algún caso se

emplearán técnicas más convencionales (HP o prensado en caliente y sinterización convencional sin presión asistida) con el ánimo de comparar resultados. En el caso de que el sistema objeto de estudio sea totalmente novedoso, no existiendo datos previos en la literatura, también se incluirá una caracterización del material compuesto a escala micrométrica.

## BIBLIOGRAFÍA

- <sup>1</sup> Cain M., Morrell R., “Nanostructured Ceramics: a review of their potential”, *Applied Organometallic Chemistry*, 15, 321-330, (2001).
- <sup>2</sup> Sekino T., Nakajima T., Niihara K., “Mechanical and magnetic properties of nickel dispersed alumina-based nanocomposites”, *Matter Lett.*, 29 (1-3), 165-169, (1996).
- <sup>3</sup> Sternitzke M., “Review: Structural ceramic nanocomposites”, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 17 (9), 1061-1082, (1997).
- <sup>4</sup> Ozkar S., Ozin G.A., Prokopowicz R.A., “Photooxidation of hexacarbonylmolybdenum (0) in Sodium Zeolite Y to Yield Redox-Interconvertible Molybdenum (VI) Oxide and Molybdenum (IV) Oxide Monomers”, *Chem. Mater.*, 4, 1380-1388, (1992).
- <sup>5</sup> Pecharromán C., Esteban-Cubillo A., Torrecillas R., Moya J.S., “Micro/nano composites: a simple and safe way to fabricate nanomaterials”, *Int. J. Nanotechnol.*, 4 (3), 282-297, (2007).
- <sup>6</sup> Morris D.G., “Mechanical Behaviour of Nanostructured Materials”, Vol. 2 of *Materials Science Foundations*, Trans Tech Publications Ltd, (1998).
- <sup>7</sup> Flytzanis C., Hache F., Klein M.C., Ricard D., Roussignol Ph., “Nonlinear optics in composite materials. I: Semiconductor and metal crystallites in dielectrics”, *Progress in Optics XXIX*, Elsevier Science, Amsterdam, 322, (1991).
- <sup>8</sup> Cullity B.D., “Introduction to Magnetic Materials”, Addison-Wesley, California, 117-119 y 309-311, (1972).
- <sup>9</sup> Gleiter H., “Nanocrystalline Materials”, *Progress in Mater. Sci.*, 33, 223-315, (1989).
- <sup>10</sup> Gleiter H., “Nanostructured materials: basic concepts and microstructure”, *Acta Mater.*, 48, 1-29, (2000).
- <sup>11</sup> <http://www.nano.ait.ac.th>
- <sup>12</sup> Carrot G., Valmalette J.C., Plummer C.J.G., Scholz S.M., Dutta J., Hofmann H. Hilborn H., “Gold nanoparticle synthesis in graft copolymer micelles”, *Colloid and Polymer Science*, 276, 853-859, (1998).
- <sup>13</sup> Sugunan A., Dutta J., Thanachayanont C., Hilborn J.G., “Heavy-metal ions sensors using chitosan capped gold nanoparticles”, *Science and Technology of Advanced Materials*, 6, 335-340, (2005).



- <sup>14</sup> Kadirgan F., “Electrochemical Nano-Coating Processes in Solar Energy Systems”, *Internacional Journal of Photoenergy*, 1-5, (2006).
- <sup>15</sup> Bullis K., “Cheap Nano Solar Cells”, publicado por el MIT, <http://www.technologyreview.com/Nanotech/18259/> 5 de Marzo 2007.
- <sup>16</sup> <http://nanoimplants.com/>
- <sup>17</sup> Zhang S., Sun D., Fu Y., Du H., “Recent advances of superhard nanocomposite coatings: a review”, *Surface and Coatings Technology*, 167, 113-119, (2003).
- <sup>18</sup> Gaffet E., Bernard F., Niepce J., Charlot F., Gras C., Caër G. Le, Guichard J., Delcroix P., Mocellin A., Tillement O., “Some Recent Development in Mechanical Activation and Mechanochemistry”, *J. Mater. Chemistry*, 9, 305-314, (1998).
- <sup>19</sup> Takahashi Y.K., Ohkubo T., Ohnuma M., Hono K., “Size effect on ordering FePt sputtered films”, *J. Appl. Phys.*, 93, 7166-7168, (2003).
- <sup>20</sup> Li Q., Sasaki T., Koshizaki N., “Pressure dependence of the morphology and size of cobalt (II, III) oxide nanoparticles prepared by pulsed-laser ablation”, *App. Phys. A*, 70, 115-118, (1999).
- <sup>21</sup> Mitra S., Sridharan K., Unnam J., Ghosh K., “Synthesis of nanometal oxides and nanometals using hot-wire and thermal CVD”, *Thin Solid Films*, 516 (5), 798-802, (2008).
- <sup>22</sup> Wang X., Zuo J., Keil P., Grundmeier G. “Comparing the growth of PVD silver nanoparticles on ultra thin fluorocarbon plasma polymer films and self-assembled fluoroalkyl silane monolayers”, *Nanotechnology*, 18, 265303, (2007).
- <sup>23</sup> Moriarty P., “Nanostructured Materials”, *Reports on Progress Physics*, 64, 297-381, (2001).
- <sup>24</sup> Huysken F., Kohn B., Alexandrescu R., Cojocaru S., Crunteanu A., Ledoux G., Reynaud C., “Silicon Carbide Nanoparticles Produced by CO<sub>2</sub> Laser Pyrolysis of SiH<sub>4</sub>/C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> Gas Mixtures in a Flow Reactor”, *Journal of Nanoparticle Research*, 1 (2), 293-303, (1999).
- <sup>25</sup> Morris D.G., “Mechanical Behaviour of Nanostructured Materials”, Vol. 2 of Materials Science Foundations, Trans. Tech. Publications Ltd. (1998).
- <sup>26</sup> Reetz M.T., Helbig W., “Size-selective Synthesis of Nanostructured Transition Metal Clusters”, *J. Am. Chem. Soc.*, 116, 7401-7402, (1994).

- <sup>27</sup> Lewis J.A., "Colloidal processing of ceramics", *J. Am. Ceram. Soc.*, 83 [10], 2341-2359, (2000).
- <sup>28</sup> Welham N.J., Willis P.E., Kerr T., "Mechanochemical formation of metal-ceramic composites", *J. Am. Ceram. Soc.*, 83 [1], 33-40, (2000).
- <sup>29</sup> Kim B.S., Lee J.S., Sekino T., Choa Y.H., Niihara K., "Hydrogen reduction behavior of NiO dispersoid during processing of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Ni nanocomposites", *Scripta Mater.*, 44, 8-9, 2121-2125, (2001).
- <sup>30</sup> Haber J.A., Gunda N.V., Buhro W.E., "Nanostructure by design: Solution-phase-processing routes to nanocrystalline metals, ceramics, intermetallics and composites", *J. Aerosol Sci.*, 29 [5,6], 637-645, (1998).
- <sup>31</sup> Cíntora-González O., Estournes C., Richard-Plouet M., Guille J.L., "Nickel nanoparticles in silica gel monoliths: control of the size and magnetic properties", *Mat. Sci. And Eng. C*, 15, 179-182, (2001).
- <sup>32</sup> Donaldson K., Brown D., Clouter A., Duffin R., MacNee W., Renwick L., "The pulmonary toxicology of ultrafine particles", *J. Aerosol Med.*, 15 (2), 213-220, (2002).
- <sup>33</sup> Oberdörster G., Oberdörster E., Oberdörster J., "Nanotoxicology: An Emerging Discipline Evolving from Studies of Ultrafine Particles", *Environmental Health Perspectives*, 113 (7), 823-839, (2005).
- <sup>34</sup> Brouwer D.H., Aitken R.J., Oppl R., Tijssen S., Cherrie J.W., "Concepts of Skin Protection: Considerations for the Evaluation and Terminology of the Performance of Skin Protective Equipment", *Journal of Occupational and Environmental Hygiene*, 2 (9), 425-434 (2005).
- <sup>35</sup> Helland A., "Nanoparticles: A Closer Look at the Risks to Human Health and the Environment" Perceptions and Precautionary Measures of Industry and Regulatory Bodies in Europe , Tesis Doctoral, Universidad de Lund, Suecia, Octubre 2004.
- <sup>36</sup> Viswanathan V., Laha T., Balani K., Agarwal A., Seal S., "Challenges in nanocomposite processing techniques", *Mat. Sci. and Eng.*, R 54, 121-285, (2006).
- <sup>37</sup> Hartland G.V., "Nanoparticle crystallinity. Is perfect better?", *Nature Materials*, 6, 716-718, (2007).
- <sup>38</sup> Nanda K.K., "Bulk cohesive energy and surface tension from the size-dependent evaporation study of nanoparticles", *Appl. Phys. Lett.*, 87 (2), 021909, (2005).

- <sup>39</sup> Choi S-M., Awaji H., “Nanocomposites- A new material design concept”, *Science and Technology of advanced materials* 6 (1), 2-10, (2005).
- <sup>40</sup> Niihara K., “Development of high performance ceramic base nanocomposites”, *Metal powder report*, 54 (3), 37, (1999).
- <sup>41</sup> Tjong S.C., Chen H., “Nanocrystalline materials and coatings”, *Mat. Sci. and Eng. R*, 45, 1-88, (2004).
- <sup>42</sup> Ajayan P.M., Schadler L.S., Braun P.V., “*Nanocomposites Science and Technology*”, Wiley-VCH Verlag GmbH Co. KGaA, Weinheim, Alemania, (2003).
- <sup>43</sup> Choa Y.H., Nakahira A., Niihara K., “Microstructure and mechanical properties of SiC-platelet reinforced  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiC}$ -particle hybrid composites”, *J. Mater. Sci.*, 35 (12), 3143-3149, (2000).
- <sup>44</sup> Niihara K., Yeong Y.K., Sekino T., Choa Y.-H., *Ceram. Trans. Adv. Ceram. Matrix Composites IV*, Am. Ceram. Soc. Westerville, OH, USA, 96, 185, (1999).
- <sup>45</sup> Yang J.-F., Sekino T., Choa Y.-H., Niihara K., Ohji T., “Microstructure and mechanical properties of sinter-post-HIPed  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -SiC composites”, *J. Am. Ceram. Soc.*, 84 (2), 406-412, (2001).
- <sup>46</sup> Yoshimura M., Ohji T., Sando M., Niihara K., “Microstructure and mechanical properties of  $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{SiC}$  nanocomposites”, *Mater. Res. Innovations*, 1, 16-19, (1997).
- <sup>47</sup> Nakayama T., Yamamoto T.A., Choa Y.-H., Niihara K., “Synthesis and Magnetic Properties of Nanocluster Composite”, *Ceram. Trans.*, 108, 257-263, (2000).
- <sup>48</sup> Nakayama T., Choa Y., Sekino T., Niihara K., “Powder preparation and microstructure for nano-sized metallic iron dispersed MgO based nanocomposites with ferromagnetic response”, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, 108 (9), 781-784, (2000).
- <sup>49</sup> Kaner R.B., Gilmann J.J., Tolbert S.H., “Designing superhard materials”, *Science*, 308, 1268-1269, (2005).
- <sup>50</sup> Godlinski D., Kuntz M., Grathwohl G., “Transparent alumina with submicrometer grains by float packing and sintering”, *J. Am. Ceram. Soc.*, 85 [10], 2449-2456, (2002).
- <sup>51</sup> Chevalier J., Deville S., Fantozzi G., Bartolomé J.F., Pecharroman C., Moya J.S., Diaz L.A, Torrecillas R., “Nanostructured Ceramic Oxides with a Slow Crack Growth Resistance Close to Covalent Materials”, *Nano Letters*, 5 (7), 1297 – 1301, (2005).

- <sup>52</sup> Moya J.S., Lopez-Esteban S., Pecharromán C., “The challenge of ceramic/metal microcomposites and nanocomposites”, *Progress in Materials Science*, 52, 1017-1090, (2007).
- <sup>53</sup> Bartolomé J.F., Gutiérrez-González C.F., Pecharromán C., Moya J.S., “Synergistic toughening mechanism in 3Y-TZP/Nb composites”, *Acta Materialia*, 55(17), 5924-5933, (2007).
- <sup>54</sup> Sbaizero O., Pezzotti G., “Influence of the metal particle size on toughness of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Mo composite”, *Acta Materialia*, 48 (4), 985-992, (2000).
- <sup>55</sup> Bartolomé J. F., Diaz M., Requena J., Moya J. S., Tomsia A. P., “Mullite/molybdenum ceramic-metal composites”, *Acta Materialia*, 47 (14), 3891-3899, (1999).
- <sup>56</sup> Raddatz O., Schneider G.A., Claussen N., “Modelling of R-curve behaviour in ceramic/metal composites”, *Acta Materialia*, 46 (18), 6381-6395, (1998).
- <sup>57</sup> Daehn G.S., Starck B., Xu L., Elfishawy K. F., Ringnalda J., Fraser H. L., “Elastic and plastic behavior of a co-continuous alumina aluminum composite”, *Acta Materialia*, 44 (1), 249-261, (1996).
- <sup>58</sup> Fleischer N., Genut M., Gorodnev A., “Shock Wave Protection Materials”, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 85 [3], 27-28, (2006).
- <sup>59</sup> Speyer R.F., Judson E.A., “New Process Makes Complex-Shaped Armor a Reality”, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 85 [3], 21-23, (2006).
- <sup>60</sup> Gentils, A., Jagielski, J., Garrido, F., Thome, T., “Radiation stability of ceramics: Test cases of zirconia and spinel”, *Vacuum*, 81 (10), 1264-1270, (2007).
- <sup>61</sup> Cook I., “Materials research for fusion energy”, *Nature Mat.*, 5, 77-80, (2006).
- <sup>62</sup> <http://www.iter.org>
- <sup>63</sup> Veprek S., “The search for novel superhard materials”, *J. Vac. Sci. Technol.*, A 17 (5) 2401-2420, (1999).
- <sup>64</sup> Hall E.O., “The deformation and ageing of mild steel: III Discussion of results”, *Proc. Phys. Soc. Lond. B*, 64, 747-753, (1951).
- <sup>65</sup> Petch N.J., “The cleavage strength of polycrystals”, *J. Iron Steel Inst.*, 174, 25-8, (1968).

- <sup>66</sup> Chokhsi A.H., Rosen A., Karch J., Gleiter H., “On the validity of the Hall-Petch relationship in nanocrystalline materials” *Scr. metall.*, 23, 1679-1684, (1989).
- <sup>67</sup> Wang Y., Cehn M., Zhou F., Ma E., “High tensile ductility in a nanostructured metal”, *Nature*, 419, 912-915, (2002).
- <sup>68</sup> Gryaznov V.G., Trusov L.I., “Size effects in micromechanics of nanocrystals”, *Prog. Mater. Sci.*, 37, 289-401, (1993).
- <sup>69</sup> Teter D.M., “Computational alchemy: the search for new superhard materials”, *MRS Bulletin*, 23, 22-27, (1998).
- <sup>70</sup> Chu X., Barnett S.A., “Model of superlattice yield stress and hardness enhancements”, *J. Appl. Phys.*, 77 (9), 4403-4411, (1995).
- <sup>71</sup> Niihara K., “New Design Concept of Structural Ceramics”, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, 99, 974-982, (1991).
- <sup>72</sup> Oh S.-T., Sando M., Niihara K., “Mechanical and magnetic properties of Ni-Co dispersed Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocomposites”, *J. Mater. Sci.*, 36, 1817-1821, (2001).
- <sup>73</sup> Sekino T., Niihara K., “Microstructure and mechanical properties for Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/metal nanocomposite”, *Nanostructured Materials*, vol. 6, 663-666, (1995).
- <sup>74</sup> Sekino T., Nakajima T., Ueda S., Niihara K., “Reduction and sintering of a nickel-dispersed alumina composite and its properties”, *J. Am. Ceram. Soc.*, 80, 5, 1139-1148, (1997).
- <sup>75</sup> Nawa M., Sekino T., Niihara K., “Fabrication and Mechanical behaviour of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Mo Nanocomposites”, *J. Mater Sci.*, 29, 3183-3192 (1994).
- <sup>76</sup> Oh S.-T., Sekino T., Niihara K., “Fabrication and mechanical properties of 5 vol% copper dispersed alumina nanocomposite”, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 18, 31-37, (1998).
- <sup>77</sup> Chen R.Z., Tuan W.H., “Pressureless Sintering of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Ni Nanocomposites”, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 19, 463-468, (1999).
- <sup>78</sup> Niihara K., Sekino T., Choa Y.H., Kusunose T., Hayashi Y., Akamatsu K., Bamba N., Hirano T., Ueda S., “Nanocomposite structural ceramics with advanced properties” *Proc. 4<sup>th</sup> Japan International SAMPE*. (1995).
- <sup>79</sup> Siegel R.W., “Nanostructured materials-mind over matter”, *Nanostructured Materials*, 3, 1-18, (1993).

- <sup>80</sup> Chevalier J., De Aza A. H., Fantozzi G., Schehl M., Torrecillas R., "Extending the Lifetime of Ceramic Orthopaedic Implants", *Advanced Materials*, 12 (21), 1619-1621, (2000).
- <sup>81</sup> Pecharromán C., Esteban-Betegón F., Bartolomé J.F., Richter G., Moya J.S., "Theoretical Model of Hardening in Zirconia-Nickel Nanoparticle Composites", *Nano lett.*, 4, 747-751, (2004).
- <sup>82</sup> Dutta J., Hoffmann H., "Nanomaterials", Swiss Federal Institute of Technology, Diciembre 2003.
- <sup>83</sup> M. Wong, I. Wachs, W. V., Knowles, "Supported catalysts using nanoparticles as the support material", *Patent* WO2005/002714 of 13 January (2005).
- <sup>84</sup> Yoon J.-W., Sasaki T., Koshizaki N., "Dispersion of nanosized noble metals in TiO<sub>2</sub> matrix and their photoelectrode properties", *Thin solid films*, 483, (2005) 276-282.
- <sup>85</sup> Sanders T., Kirchhoff M., Specht U., Vesper G., "Nanocomposite catalysts for high-temperature process", AIChE Annual Meeting, Conference Proceedings, 10004, (2005).
- <sup>86</sup> Yun X.-H., Chen M.-X., Shi J.-W., Shangguan W.-F., "Catalytic removal of diesel soot and NO<sub>x</sub> on molybdenum trioxide based composites", *Shanghai Jiatong Daxue Xuebao/ Journal of Shanghai Jiatong University*, 39 [11], 1886-1890, (2005).
- <sup>87</sup> Bultel L., Vernoux P., Gaillard F., Roux C., Siebert E., "Electrochemical and catalytic properties of porous Pt-YSZ composites", *Solid State Ionics*, 176 (7-8), 793-801, (2005).
- <sup>88</sup> Guo Y., Lu G., Mo X., Wang Y., "Vapor-Phase Dehydrogenation of Methanol to Methyl Formate in Catalytic Membrane Reactor with PdSiO<sub>2</sub> Ceramic Composite Membrane", *Chem. Lett.*, 33 [12], 1628-1629, (2004).
- <sup>89</sup> Li G., Li W., Zhang M., Tao K., "Characterization and catalytic application of homogeneous nano-composite oxides ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>", *Catal. Today*, 93-95, 595-601, (2004).
- <sup>90</sup> Chen H.-R., Shi J.-L., Li L., Ruan M.-L., Yan D.-S., "A study of novel composite mesoporous zirconia catalysts materials", *J. of Chem. Eng. Jp.*, 36 [10], 1212-1215, (2003).
- <sup>91</sup> Pan X.L., Stroh N., Brunner H., Xiong G.X., Sheng S. S., "Pd/ceramic hollow fibers for H<sub>2</sub> separation", *Sep. and Pur. Technol.*, 32 [1-3], 265-270, (2003).

- <sup>92</sup> Hwang H.J., Ueda S., Niihara K., “Grain boundary controlled mechanical and dielectric properties of BaTiO<sub>3</sub>-based nanocomposites”, *Materials Processing and Design: Grain-Boundary-Controlled Properties of Fine Ceramics II, Ceramic Transactions*, Vol. 44, ed. K. Niihara, K. Ishizaki and M. Isotani, 399-408, (1994).
- <sup>93</sup> Díaz M., Bartolomé J.F., Requena J., Moya J.S., “Wet processing of mullite/molybdenum composites”, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 20, 1907-1914, (2000).
- <sup>94</sup> Lopez-Esteban S., “Procesamiento, caracterización eléctrica y mecánica de materiales compuestos 3Y-TZP/Ni”, Tesis Doctoral, Universidad Politécnica de Madrid, Madrid (2001).
- <sup>95</sup> Esteban Betegón F., “Nuevos materiales percolativos cerámica-metal micro y nanoestructurados (BaTiO<sub>3</sub>/Ni, SrTiO<sub>3</sub>/Ni y 3Y-TZP/Ni)”, Tesis Doctoral, Universidad Autónoma de Madrid, Madrid (2004).
- <sup>96</sup> Esteban-Betegón F., Lopez-Esteban S., Requena J., Pecharromán C., Moya J.S., “Obtaining Ni Nanoparticles on 3Y-TZP Powder from Nickel Salts”, *J. Am. Ceram. Soc.*, 89 [1], 144–150, (2006).
- <sup>97</sup> Lopez-Esteban S., Rodriguez-Suarez T., Esteban-Betegón F., Pecharromán C., Moya J.S., “Mechanical properties and interfaces of zirconia/nickel in micro - and nanocomposites”, *J. Mater. Sci.*, 41 (16), 5194-5199, (2006).





*CAPÍTULO 2*  
*TÉCNICAS Y MÉTODOS*  
*EXPERIMENTALES*

---



## **2.1. CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES DE PARTIDA**

### **2.1.1. DIFRACCIÓN DE RAYOS X**

Se empleó la técnica de difracción de rayos X para la identificación de las especies cristalinas presentes en los materiales de partida o en los materiales finales obtenidos. Se utilizó un difractómetro BRUKER D8 con unas condiciones de trabajo de 40 kV e intensidad de 30 mA, el paso fue de 0.02° y el tiempo de 1 s. Se ha empleado la radiación  $K_{\alpha}$  del cobre ( $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ ).

### **2.1.2. ANÁLISIS TÉRMICO DIFERENCIAL (ATD) Y TERMOGRAVIMÉTRICO (TG)**

Los ensayos fueron realizados en un equipo STANTON modelo STA 781 en atmósfera de aire, con un flujo de gas dinámico de 50 ml/min y una rampa de calentamiento de 10°C/min hasta 1000°C. Se usó  $\alpha$ -alúmina como material de referencia y crisoles de platino.

### **2.1.3. ESPECTROSCOPÍA INFRARROJA (IR)**

Esta técnica se empleó a modo de caracterización de las matrices cerámicas, así como para conocer la adsorción de las sales precursoras metálicas sobre la superficie de las mismas. Los ensayos fueron realizados en un espectrofotómetro de IR por transformada de Fourier BRUKER IF66 v/s. Las muestras en polvo se diluyeron en KBr y se prensaron en pequeñas pastillas.

### **2.1.4. DETERMINACIÓN DE LA DISTRIBUCIÓN DEL TAMAÑO DE PARTÍCULA**

El tamaño de partícula de los materiales de partida se midió con un analizador Coulter LS130, equipado con un láser a 750 nm y una lámpara de W como fuente de luz polarizada. El polvo cuyo tamaño de partícula se quiere analizar, se dispersa en una suspensión acuosa y se introduce en el módulo de fluido con agua del analizador, con el fin de mantener el polvo en suspensión y pasarlo a la célula de medición. Con la célula de medición se pueden emplear dos dispositivos a la hora de determinar el tamaño según el intervalo de medida que se precise para cada muestra:

a) *Difracción de un haz de luz láser a 750 nm para medir tamaños de partícula comprendidos entre 0.4 y 800  $\mu\text{m}$ .* El haz de luz procedente de la fuente láser atraviesa la célula por la que fluyen las partículas en suspensión y se difracta, al incidir contra éstas, con diferentes ángulos en función del tamaño de las partículas.

b) *Dispersión Diferencial de Intensidad de polarización (PIDS).* Dispone de una fuente halógena de luz incandescente de wolframio y filtros de polarización para obtener luz polarizada monocromática a tres longitudes de onda diferentes: 450 nm (azul), 600 nm (naranja) y 900 nm (infrarrojo cercano, invisible). Para partículas de diámetro similar a la longitud de onda de la luz (100 – 400 nm), es muy difícil distinguir los diferentes tamaños por medio de los patrones de difracción. El equipo ofrece la posibilidad de dispersar la luz por otra vía, de modo que se puede descomponer en dos componentes de polarización del campo eléctrico (vertical y horizontal). Se iluminan las partículas de la muestra sucesivamente con tres haces de luz de diferente longitud de onda que se encuentran, inicialmente, polarizados de manera horizontal y, posteriormente, de manera vertical, a cada longitud de onda. Se mide la cantidad de luz dispersada para cada longitud de onda y para cada polarización. A partir del patrón obtenido, se determina la cantidad relativa de partículas de tamaño 0.1 – 1  $\mu\text{m}$  en la muestra.

## 2.2. MÉTODOS DE CONSOLIDACIÓN EMPLEADOS

Existen varias vías para la consolidación de los materiales<sup>1</sup>. En este trabajo se han empleado tres: sinterización convencional, prensado en caliente o HP (*“Hot Press”*) y SPS (del inglés *“Spark Plasma Sintering”*).

### 2.2.1. SINTERIZACIÓN CONVENCIONAL

Un paso previo a la sinterización convencional de los materiales es su *prensado isostático en frío (CIP)*. Para ello, los polvos se compactan manualmente en moldes de látex, se sellan por sus extremos y se sumergen en una cámara de prensado de aceite que se cierra herméticamente. Posteriormente se les aplica una presión de 200 MPa. La prensa empleada es de la casa ASTURSINTER. Las probetas de geometría cilíndrica

“en verde” obtenidas son uniformemente densas (con una densidad en torno al 60 % de la densidad total del material) y con diámetros de 5 – 6 mm.

#### **2.2.1.1. Fundamentos de la técnica**

El proceso de sinterización es dependiente de la difusión de átomos entre las distintas partículas que integran el polvo inicial hasta la formación del material denso. La unión entre partículas ocurre a temperaturas inferiores a las de fusión del material, pero la temperatura ha de ser lo suficientemente elevada como para permitir una velocidad de difusión mínima de átomos entre partículas. Normalmente suele ser superior a la temperatura de T<sub>am</sub>, que se puede estimar como  $\frac{1}{2} T_f$ , siendo  $T_f$  la temperatura de fusión del material en grados Kelvin.

#### **2.2.1.2. Ventajas de la técnica**

- Se garantiza la pureza del material por no existir muchas etapas en el procesado.
- El proceso se puede llevar a cabo en atmósfera controlada.
- Posible obtención de formas complejas.

#### **2.2.1.3. Equipamiento**

El horno empleado para la sinterización en atmósfera controlada de hidrógeno (90%Ar/10%H<sub>2</sub>), ha sido de cámara tubular CARBOLITE FURNACES STF 16/75, que alcanza una temperatura máxima de 1600°C y equipado con un controlador digital EUROTHERM que permite programar los diferentes tratamientos térmicos. Este sistema de control de temperatura lleva conectado un termopar de Pt-10%Rh/Pt-30%Rh, para poder conocer la temperatura en la zona central de la cámara del horno.

### **2.2.2. PRENSADO EN CALIENTE (“HOT PRESS”)**

El Prensado en caliente es un proceso ampliamente utilizado para la sinterización de materiales cerámicos, metales y la combinación de ambos llegando a alcanzar elevadas densidades y microestructuras controladas.

### **2.2.2.1. Fundamentos de la técnica**

En esta técnica existen 2 variables durante el procesado, que son la temperatura y la presión. Se aplica simultáneamente temperatura y presión (de forma estática o dinámica) a la muestra en verde. La presión puede aplicarse en una o en dos direcciones opuestas a lo largo del mismo eje. Permite la sinterización en vacío o en atmósfera controlada, de modo que se pueda evitar la oxidación de metales u otros materiales sensibles a atmósferas oxidantes. La forma final del compacto vendrá dada por el molde que se introduzca en la prensa. El calor se puede aplicar de un modo directo (por inducción o por medio de unas resistencias) o indirecto (convección o radiación).

### **2.2.2.2. Ventajas de la técnica**

- Se reducen los tiempos de procesado gracias a la aplicación de presión.
- Se reducen las temperaturas de procesado, en comparación con la sinterización convencional, debido a una mejora en la cinética de la densificación.

### **2.2.2.3. Equipamiento**

La prensa utilizada para la sinterización de los materiales de espinela/W, pertenece a la casa KCE (Alemania) modelo HPW 150/200-2200-100AS.

Las muestras se han sinterizado a 1650°C durante 1 hora. La atmósfera de sinterización empleada ha sido argón y durante el proceso se ha utilizado una presión axial de 46 MPa.

### **2.2.3. SPS (“SPARK PLASMA SINTERING”): SINTERIZACIÓN ASISTIDA POR CAMPO ELÉCTRICO PULSADO**

La creciente necesidad de procesar y consolidar polvo nanoestructurado, reteniendo la microestructura inicial en el componente que se fabrique, es aún un reto. A pesar de que la fabricación de nuevos materiales está limitada a escala de laboratorio, la fuerte demanda de mercado de este tipo de nanomateriales induce al desarrollo de nuevas técnicas de consolidación diferentes de las clásicas y con menos limitaciones, ya que con los largos tiempos de procesado y las altas temperaturas a las que hay que someter a los materiales (hasta de 1800°C), normalmente, se produce un crecimiento de grano exagerado. Por tanto, la nueva técnica de procesado de polvo nanoestructurado,

denominada SPS, ha evolucionado en esta década, superando estos obstáculos mediante el empleo de elevadísimas velocidades de calentamiento hasta la temperatura de sinterización, lo que conlleva una rápida sinterización de los nanomateriales<sup>2-7</sup>. Las atractivas propiedades del polvo nanoestructurado de partida se conservan bien en los materiales densos fabricados por SPS<sup>8-15</sup>.

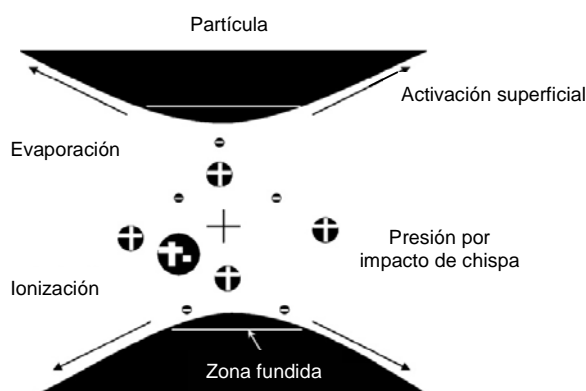
#### 2.2.3.1. Fundamentos de la técnica

A la técnica SPS, también se le puede hacer referencia como EFAS (*“Electric Field Assisted Sintering”* o sinterización asistida por un campo eléctrico), PECS (*“Pulsed Electric Current Sintering”* o sinterización por una corriente eléctrica pulsada), FAST (*“Field Assisted Sintering Technique”* o técnica de sinterización asistida por campo), PAS (*“Plasma Assisted Technique”* o sinterización asistida por plasma) o PPC (*“Plasma Pressure Consolidation”* o consolidación por plasma y presión). Es una técnica de sinterización rápida asistida por presión que, momentáneamente, genera plasmas de elevada temperatura (*“spark plasma”*) entre los huecos del polvo, previamente compactado, por medio de una descarga eléctrica pulsada de corriente continua<sup>10,13</sup>.

La sinterización se puede llevar a cabo en un amplio margen de temperaturas y presiones, que controlan las temperaturas o la corriente durante el proceso<sup>16</sup>. El SPS ha evolucionado como un método de consolidación por sinterización para la fabricación de nuevos materiales, que son difíciles de fabricar por medio de técnicas convencionales. Esta sinterización por presión asistida, permite temperaturas y tiempos de sinterización más bajos, valiendo como una técnica efectiva para la obtención de compuestos nanocristalinos totalmente densos.

La descarga de pulsos de corriente continua, puede generar chispas de plasma, presión por impacto de las chispas, calentamiento por efecto Joule, y un efecto de difusión de campo eléctrico<sup>13,14</sup>. En este método, el pulso eléctrico aplicado al polvo nanoestructurado mientras se ejerce presión uniaxial en vacío, produce la activación del plasma en la superficie del polvo (aumento de la difusión superficial), y junto con la presión aplicada y el alto ritmo de calentamiento, posibilita la consolidación de los polvos con una densidad muy próxima a la teórica y un tamaño de grano similar al de los polvos nano/micrométricos de partida.

La Figura 2.1 muestra los mecanismos anteriormente mencionados que ocurren durante la consolidación por SPS. La formación del plasma tiene un efecto directo en la sinterización de las partículas, pero el papel de la corriente y de los pulsos es un área de controversia<sup>9</sup>. El calentamiento rápido, la aplicación de presión y la activación de la superficie del polvo permiten una consolidación rápida de los nanomateriales manteniendo la estructura inicial del grano.



**Figura 2.1.** Mecanismos que ocurren durante la sinterización por SPS<sup>1</sup>.

#### 2.2.3.2. Ventajas de la técnica

Las ventajas más conocidas del proceso de SPS incluyen<sup>3</sup>:

- Se preserva la estructura interna inicial del polvo particulado por restringirse la exposición a elevadas temperaturas durante la sinterización.
- La combinación sinérgica de la energía eléctrica y de la presión mecánica reduce drásticamente los tiempos de consolidación. El calentamiento que provocan los pulsos eléctricos genera focos localizados de temperaturas muy elevadas y la presión asistida contribuye a la rápida consolidación del nanopulvo sin afectar al tamaño de grano inicial.
- El plasma generado por la descarga pulsada entre las partículas de polvo, ayuda a eliminar la capa superficial de óxido. Esto aumenta la actividad superficial de las superficies limpias colindantes, de modo que se mejora la sinterización de las partículas.

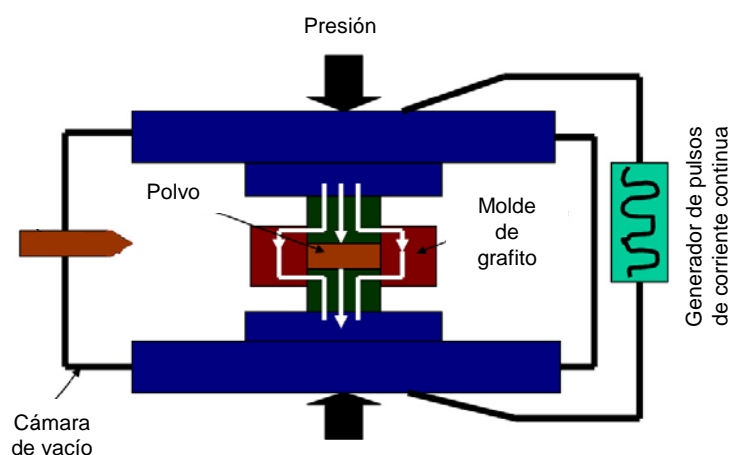
Por tanto, las ventajas del SPS incluyen una limpieza in situ de las superficies de los óxidos, generando materiales más limpios con mayores densidades de



consolidación. La densificación rápida del polvo mantiene las propiedades y, por tanto, el alto valor añadido del polvo nanoestructurado de partida, promoviéndose, de este modo, la fabricación de nanomateriales económicamente eficientes.

### 2.2.3.3. Equipamiento, procesamiento y mecanismo

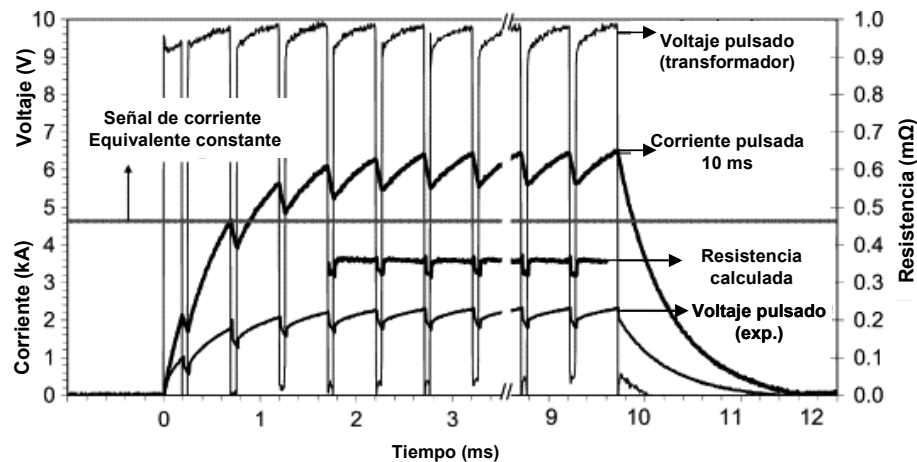
Este tipo de equipo representa el estado del arte en cuanto a las técnicas de sinterización con aplicación de presión. En la Figura 2.2 se muestra el esquema de un dispositivo típico de SPS, que consiste en un molde de grafito donde se carga el polvo y se calienta por el paso de una corriente eléctrica. El tiempo de mantenimiento, la velocidad de las rampas, la duración de los pulsos y su magnitud y el voltaje se pueden modificar para controlar la temperatura durante el ciclo de sinterización. Los cambios en la temperatura, la potencia del pulso (voltaje y/o corriente), el desplazamiento durante la sinterización y la velocidad de sinterización se monitorizan in situ durante el proceso.



**Figura 2.2.** Esquema de un dispositivo típico de SPS<sup>1</sup>.

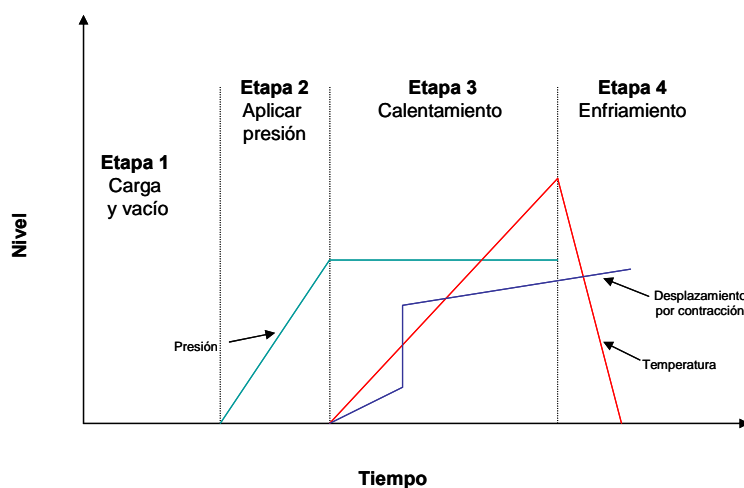
El polvo inicial se prensa biaxialmente en frío, a unos 200 MPa, en el molde de grafito para formar un disco compacto y, posteriormente, se introduce en el SPS para obtener el nanomaterial denso. Los parámetros típicos del procesamiento por SPS incluyen: (a) presiones aplicadas entre 50 y 100 MPa, (b) duración de los pulsos de ~10 ms con ciclos de encendido y apagado de 2-5 ms, y (c) parámetros máximos de pulso de 10000 A y 10 V. La corriente típica<sup>17</sup> que se emplea se muestra en la Figura 2.3. Tras aplicar la presión necesaria, las muestras se calientan hasta la temperatura intermedia

programada (durante unos pocos minutos) y, posteriormente, con rampas muy rápidas comprendidas entre 150 y 500°C/min, se eleva la temperatura hasta las temperaturas de sinterización con un tiempo de mantenimiento de 3-5 min para completar la sinterización<sup>14</sup>. Las muestras normalmente se enfrían por debajo de 100°C durante los 5 minutos siguientes a la finalización de la sinterización<sup>18,19</sup>.



**Figura 2.3.** Señal de corriente típica pulsada de 10/5 ms (tomado de ref.17).

La densificación de los compactos en verde ocurre, principalmente, en 4 etapas<sup>16</sup>: hacer el vacío, aplicación de presión, calentamiento y enfriamiento, como se muestra en la Figura 2.4.



**Figura 2.4.** Etapas durante la sinterización por SPS.

El SPS se realiza en vacío para poder eliminar los gases que se formen durante la sinterización del material. Se considera que el calentamiento se da por las chispas de descarga entre las partículas, que activan la superficie eliminando las capas de óxido. Esto ayuda a la transmisión de calor y a la transferencia de materia entre las partículas purificadas para poder sinterizarlas totalmente. Inicialmente, las muestras experimentan un aumento de volumen debido a la expansión térmica, seguido de una contracción que ocurre inicialmente durante el calentamiento, cuando los discos en verde están sometidos a elevadas temperaturas y presiones<sup>16</sup>. El comienzo de la sinterización depende del tamaño inicial de partícula, que limita el principio de la contracción. Normalmente, es difícil determinar cuándo se completa el proceso de sinterización, sin embargo, la contracción de las probetas puede ayudar a deducir la finalización de la sinterización por SPS. Para la sinterización óptima de un material hay que buscar una “ventana cinética”, que se puede definir como un intervalo de temperaturas en el cual el proceso de densificación está separado, cinéticamente hablando, del proceso de crecimiento de grano, es decir, con dicha ventana se permite definir un intervalo de temperaturas dentro del cual se puedan conseguir compactos densos con tamaños de grano muy similares a los del polvo de partida<sup>20</sup>.

La característica esencial es su excelente eficiencia térmica, que produce un calentamiento uniforme y velocidades de calentamiento muy elevadas, del orden de cientos de grados por minuto. Pero esta técnica también presenta sus limitaciones, como son: el poder sinterizar formas complejas, la medición de la temperatura real, en piezas grandes se da un gradiente de temperatura que impide una sinterización homogénea y la capacidad de producción (de momento) es limitada.

Este método de sinterización ha sido empleado en los polvos nanoestructurados de alúmina/nNi, alúmina/nNi/nTiC y alúmina/nW.

Se han empleado dos equipos de SPS: *Dr Sinter 2050*, SPS Syntex Inc., Japón, perteneciente a la Universidad de Estocolmo y FCT Systeme GMBH, modelo HPD 25, Alemania, del INCAR-CSIC (Oviedo).

## 2.3. CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES COMPACTOS OBTENIDOS

### 2.3.1. DIFRACCIÓN DE RAYOS X: DETERMINACIÓN DEL TAMAÑO DE LOS NANOCRISTALES

Para la determinación del tamaño de nanopartículas metálicas se utilizó un difractómetro PHILIPS X'PERT con goniómetro de rendija automática y un monocromador de haz primario. En este caso, las condiciones empleadas fueron 40 kV y 40 mA. Se ha empleado la radiación  $K_{\alpha}$  del cobre ( $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ ), el paso fue de  $0.02^{\circ}$  y el tiempo varió entre 10 s y 1 min en función de la cantidad de metal presente en la muestra, para mayores concentraciones los tiempos fueron menores. Los intervalos de ángulos estudiados se centraron en torno a los picos de mayor intensidad de difracción correspondientes a la especie a analizar.

La anchura de un máximo de difracción se puede atribuir tanto a factores instrumentales como al grado de perfección cristalina de la muestra. El tamaño finito de los cristales nanométricos puede ser incluido entre estas imperfecciones, cuando éste se encuentra por debajo de un valor límite ( $\sim 1 \text{ }\mu\text{m}$  de diámetro). La anchura debida a factores instrumentales es constante para un mismo dispositivo experimental e independiente de la que introduce los efectos de difracción propiamente dichos y su origen es debido a la divergencia del haz incidente, así como el tamaño finito del foco de rayos X y el carácter no estrictamente monocromático de la radiación empleada, entre otros.

El tamaño de los cristales puede obtenerse aplicando la fórmula de Scherrer, en la cual se relaciona este valor con el ensanchamiento de los picos de difracción de rayos X<sup>21,22</sup>:

$$d = \frac{0.9}{B \cos \theta} \quad (2.1)$$

siendo  $d$  el tamaño del cristal,  $\lambda$  la longitud de onda de la radiación empleada,  $\theta$  el ángulo al cual aparece el máximo del pico y  $B$  el ensanchamiento corregido del pico que puede ser estimado a partir del método de Warren<sup>22</sup>:

$$B^2 = B_M^2 - B_S^2 \quad (2.2)$$

donde  $B_M$  es la semianchura en radianes del pico considerado y  $B_S$  corresponde al máximo de la especie patrón, el cual ha de tener un tamaño mayor que  $1 \mu\text{m}$  y presentar un máximo de difracción próximo al que se mide en la muestra problema.

Como patrones se han escogido los picos de mayor intensidad de difracción correspondientes a muestras comerciales con tamaños de grano de  $10 \mu\text{m}$ . El tamaño del monocristal así obtenido tiene un carácter orientativo. Defectos, como tensiones del material, o la existencia de maclas pueden afectar a la medida y no se trata de un error fácilmente controlable.

### 2.3.2. CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL

Para la caracterización microestructural de las muestras, con el objetivo de identificar las diferentes fases presentes y la morfología de las mismas, se emplearon distintas técnicas de microscopía.

#### 2.3.2.1. Microscopía óptica de luz reflejada

El equipo utilizado ha sido un microscopio LEICA DMRM con cuatro objetivos de aumentos 5x, 10x, 20x y 50x que tiene acoplada una cámara de video para la captura de imágenes.

##### Preparación de muestras

Para poder estudiar las muestras mediante esta técnica, se requiere una preparación previa<sup>23</sup> que engloba todos o parte de los siguientes puntos:

1. **Muestreo:** Se eligen las muestras más representativas, en algunas ocasiones es preciso cortarlas. Esto se hace con un disco con abrasivo de diamante lubricado continuamente para facilitar el corte y evitar el recalentamiento de la muestra y del disco.
2. **Embutido:** Se acostumbra al embutido de la muestra para ser cortada si sus dimensiones son reducidas, ya que facilita su manejo. Para ello, se embuten en una resina epoxi (Buehler) que adquiere una dureza final tras ser mezclada en frío con el endurecedor (Buehler) en proporción 5:1, apta para ser pulida o cortada.

3. Desbastado: Para las muestras con una dureza inferior al SiC ( $H_V = 22$  GPa) se acostumbra a hacer un desbastado con papel de lija de este material (Buehler *SiC grinding paper*). Normalmente se comienza con un desbastado grosero de 80 grit, y se sigue una secuencia hasta un grit de 2500 (desbastado fino). Para muestras más duras, el desbastado se hace con discos de diamante (Bueher APEX<sup>TM</sup> DGD). Se comienza con un desbastado grosero de 70  $\mu\text{m}$ , para concluir con uno más fino a 15  $\mu\text{m}$  antes de comenzar con el pulido.

4. Pulido: El proceso se realiza, normalmente, en tres etapas. Se emplean aerosoles, pastas o suspensiones que contienen cristales de diamante de 6, 3 y 1  $\mu\text{m}$ . Estos abrasivos de la casa STRUERS, se aplicaron sobre paños de celulosa previamente lubricados con una mezcla comercial de alcohol y aceite. El tiempo de pulido varía para cada muestra ya que depende de sus características como son la dureza de la matriz cerámica, el metal disperso como segunda fase y la cantidad del mismo presente.

Tanto el proceso de desbastado como de pulido se realizaron en dos pulidoras, una de la casa STRUERS, compuesta por dos elementos: un cabezal modelo RotoForce-4, provisto de un revólver giratorio con capacidad para 6 muestras, el cual controla la carga aplicada sobre éstas y el tiempo de pulido, acoplado a una plataforma con dos platos giratorios modelo RotoPol-22, que permite controlar la velocidad de giro de los mismos. El cabezal puede girar en el mismo sentido o en el contrario con respecto a los platos. Con esta pulidora se pueden desbastar o pulir muestras mecanizadas en barras sin estar previamente embutidas. También se ha utilizado otra pulidora modelo PHOENIX BETA que permite controlar la velocidad de giro de los platos, con un cabezal también giratorio a velocidad constante de 60 rpm con capacidad para 4 muestras VECTOR de la casa Buehler.

#### 2.3.2.2. Microscopía electrónica de barrido (MEB)

El equipo utilizado fue un microscopio KARL-ZEISS, DSM-950, con un poder de resolución de 5 nm cuando se trabaja a un voltaje de aceleración máximo de 30 kV. El equipo cuenta con una fuente de rayos X y un detector, que permiten llevar a cabo microanálisis químicos semicuantitativo de las fases constituyentes de los materiales estudiados, mediante espectroscopia de dispersión de energías de rayos X (E.D.S.).

### Preparación de muestras

Cada tipo de muestra y análisis ha necesitado un tratamiento específico en función del tipo de superficie a analizar (superficies de fractura o pulidas siguiendo los pasos descritos en el apartado 2.3.2.1). El requerimiento para hacer observaciones de este tipo es que las muestras sean conductoras de electrones, para ello se recubren con una película de oro de un espesor aproximado de unos 100 Å, mediante evaporación y deposición en vacío.

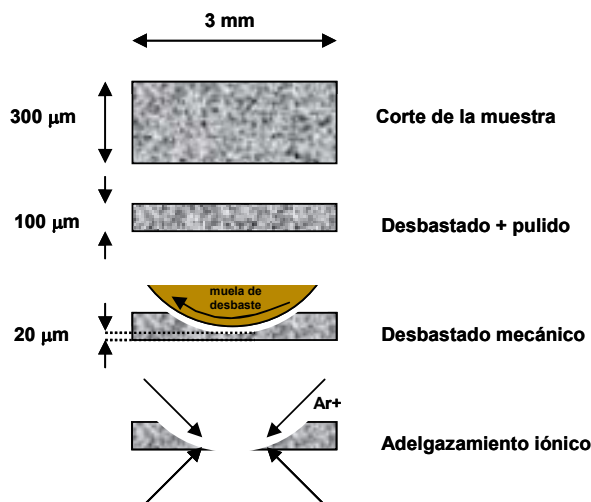
### **2.3.2.3. Microscopía electrónica de transmisión (MET)**

El estudio morfológico de las muestras obtenidas se llevó a cabo mediante micrografías electrónicas de transmisión (MET) y de alta resolución, obtenidas mediante los equipos JEOL, modelo JEM 2000 FXII, capaz de trabajar a un voltaje de aceleración de 200 keV y con un poder de resolución en torno a los 3 Å, y un JEOL de alta resolución, modelo AMR (1250 keV) y con un límite de resolución de 1.2 Å.

En esta técnica se emite un haz de electrones desde un filamento que pasa a través de una lente electrónica condensadora hasta que interacciona con la muestra o cerca de la lente objetivo<sup>24,25</sup>. Después de interaccionar con la muestra la radiación se dirige hacia una serie de lentes adicionales para, finalmente, proyectar la imagen obtenida en una pantalla.

### Preparación de muestras

1. Muestras en polvo: Para poder examinar por MET el material en estado pulverulento, se deposita sobre un soporte que consiste en una rejilla de cobre de 3 mm de diámetro previamente recubierta con una fina capa de polímero y, posteriormente, mediante evaporación, con una capa de carbón, siendo ambas transparentes a los electrones. El polvo a analizar, se dispersan en un disolvente volátil (acetona o alcohol) mediante ultrasonidos, depositando después con una pipeta una gota sobre la rejilla y permitiendo la evaporación del disolvente.
2. Muestras sinterizadas: Para una correcta observación a través de MET las muestras deben tener un espesor entre 100 y 500 Å (del orden del recorrido libre medio de los electrones), para lo cual es necesario un proceso de adelgazamiento (Figura 2.5).



**Figura 2.5.** Preparación de una muestra sinterizada para su observación por M.E.T.

Previamente hay que obtener, mediante un corte preciso (con discos de precisión o una broca hueca) una oblea del diámetro del portamuestras del microscopio (3 mm) y unas 300 µm de espesor. El adelgazamiento se realiza en dos etapas:

a) *Desbastado mecánico:* se llevó a cabo mediante un adelgazador cóncavo DIMPLER GATAN, que consta de un portamuestras giratorio al que se fija la muestra, y una muela de desbastado mecánico, cuya velocidad de giro puede controlarse. Éste se encuentra acoplado a un brazo que regula la carga aplicada sobre la muestra y que incorpora un calibre para poder controlar el espesor de la misma. Como abrasivo se emplea pasta de diamante de 9 µm y aceite como lubricante. Cuando el espesor de la muestras es de 10-20 µm en su centro, se continúa el adelgazamiento por bombardeo iónico.

b) *Adelgazamiento mediante bombardeo iónico:* el adelgazamiento hasta alcanzar la transparencia electrónica fue conseguido utilizando un adelgazador iónico GATAN modelo 691 PIPS (*"Precision Ion Polishing System"*), mediante bombardeo de la muestra con iones de  $Ar^+$ , que se hacen incidir sobre la muestra con un determinado ángulo y voltaje de aceleración. El proceso finaliza cuando se logra hacer un orificio en el centro de la muestra, siendo éste de dimensiones reducidas y en cuyas inmediaciones el espesor de la muestra no llega a superar los 10 nm (esto es conocido como playa). El equipo está compuesto por una cámara de alto vacío en cuyo interior se encuentran dos cañones de iones, que pueden funcionar de forma independiente y por unos paneles de

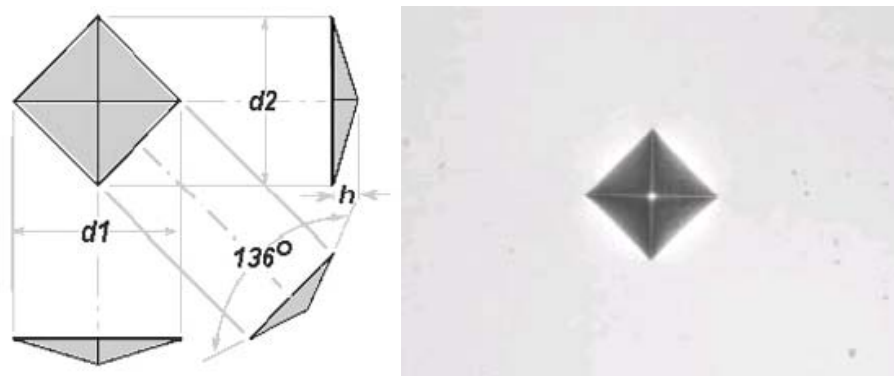


control que regulan el voltaje de aceleración y el flujo de gas. La muestra se sitúa en un portamuestras giratorio que se regula en distintos ángulos. El proceso de desbastado se puede vigilar de manera visual mediante una lente binocular fijada a la cámara de vacío. El voltaje de aceleración aplicado inicialmente fue de 5 kV con un ángulo de  $10^\circ$ , hasta la formación de un pequeño orificio. Posteriormente, se cambió el ángulo a  $4^\circ$  durante 5 min para hacer la playa, y para finalizar el adelgazamiento, se bajan el voltaje de aceleración a 3 kV y el ángulo a  $2^\circ$  durante 4 min. De este modo se logra una playa más extensa y con un espesor apropiado para la observación de la muestra en torno al orificio central.

## 2.4. ENSAYOS MECÁNICOS

### 2.4.1. INDENTACIÓN VICKERS

Una de las técnicas más comunes en la caracterización de las propiedades mecánicas de los materiales cerámicos y compuestos cerámica/metal es el ensayo de microdureza Vickers<sup>23</sup>. En este tipo de ensayo, un penetrador que consta de una punta de diamante de geometría piramidal con un vértice de  $136^\circ$  (Figura 2.6) indenta la superficie pulida de la muestra por la aplicación de una carga.



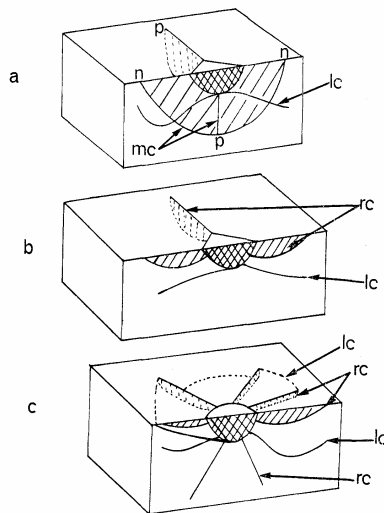
**Figura 2.6.** A la izquierda se presenta el esquema de un penetrador Vickers. La profundidad de penetración es  $1/7$  de la diagonal. A la derecha se puede observar una micrografía de una huella tras la indentación.

La marca resultante se observa al microscopio óptico donde se miden las diagonales  $d_1$  y  $d_2$  de la huella. La dureza Vickers  $H_V$  se calcula a partir de la carga aplicada  $P$  (en N) y las diagonales de la huella  $d_1$  y  $d_2$  en m:

$$H_V = \frac{1.853 \cdot P}{d_1 \cdot d_2} \quad (2.3)$$

Los ensayos de dureza en los materiales cerámicos suelen presentar algunos problemas debido a su naturaleza frágil, que lleva a la formación de grietas que se propagan por debajo de la superficie e incluso a que el material se “desconche” bajo cargas de indentación altas, destruyendo la muestra. Esto ocurre debido a que se supera el límite elástico del material, produciéndose una deformación irreversible. Sin embargo, controlando la carga utilizada en el ensayo, es posible conseguir tanto huellas libres de grietas como grietas locales, que surgen de los vértices de la impronta, de las que se pueden estimar los valores de tenacidad.

En los planos centrales, debajo de la impronta, se pueden encontrar dos geometrías de las tensiones creadas durante el ensayo: el sistema de grietas Palmqvist y el semicircular<sup>26</sup> (Figura 2.7). En el primer caso, las grietas laterales tienen una longitud aproximadamente menor de un 20 % en el plano central que en el superficial y suele producirse a un nivel de carga baja como para hacer crecer la grieta lo suficiente. Cuando la carga es alta, la deformación plástica deja una impresión aproximadamente semiesférica.



**Figura 2.7.** (a) Esquema de una fisura semicircular y (b) tipo Palmqvist generadas por indentación Vickers (c) Fisura generada por una indentación esférica. Las zonas rayadas indican la extensión de la deformación generada al indentar los materiales.

Una de las expresiones que relaciona la tenacidad  $K_{IC}$  con la carga y la longitud de las grietas fue desarrollada por Miranzo *et al*<sup>27</sup>:

$$K_{IC} = \frac{0.047 \cdot P}{(d^{0.42} \cdot c^{1.08}) \left[ f\left(\frac{E}{H_v}\right) \right]} ; \quad c/d > 2.8 \quad (2.4)$$

$$K_{IC} = \frac{0.0232 \cdot P}{(d \cdot c^{1/2}) \left[ f\left(\frac{E}{H_v}\right) \right]} ; \quad c/d < 2.8 \quad (2.5)$$

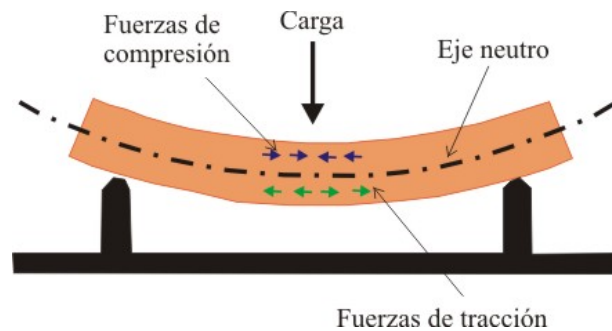
$$\text{Donde } \left[ f\left(\frac{E}{H_v}\right) \right] = \frac{0.768 \cdot \left(\frac{E}{H_v}\right)}{0.05 + 0.612 \cdot \ln\left(\frac{E}{H_v}\right)} - 2 \quad (2.6)$$

Siendo  $H_v$  la dureza Vickers del material, según la ecuación (2.3),  $P$  la carga aplicada,  $E$  el módulo elástico,  $d$  la media de las diagonales de la huella y  $c$  la longitud de la grieta.

El indentador usado para la obtención de las medidas de dureza fue un microindentador BUEHLER modelo Micromet 5103, en muestras pulidas hasta 1  $\mu\text{m}$ , aplicando cargas de  $\sim 2 \text{ N}$  (200 g) con un tiempo de indentación de 10 s. Para cada muestra, se realizaron 30 indentaciones, por lo tanto se midieron las longitudes de 60 diagonales para estar seguros de tener una buena media de valores representativos de la dureza del material. Por otro lado, el indentador Vickers usado para los ensayos de tenacidad fue un LECO modelo 100-A. La carga usada dependió de la fragilidad de cada material, con un tiempo de aplicación de 10 segundos. Los ensayos se realizaron siempre sobre superficies pulidas.

#### 2.4.2. FLEXIÓN EN TRES PUNTOS: DETERMINACIÓN DE LA TENSIÓN DE ROTURA Y EL MÓDULO DE ELASTICIDAD

El ensayo de flexión es de tipo estático y es el más empleado para medir las propiedades mecánicas de los materiales cerámicos. En la Figura 2.8, se muestra un esquema del ensayo de flexión en 3 puntos.



**Figura 2.8.** Ilustración de un ensayo de flexión en tres puntos.

La resistencia a la flexión ( $\sigma_f$ ) de un material es su capacidad para soportar esfuerzos aplicados en su eje longitudinal entre los puntos de apoyo. Los esfuerzos inducidos por una carga de flexión son una combinación de esfuerzos de tracción, compresión y corte. La tensión máxima o tensión de fractura en el ensayo de flexión se denomina módulo de rotura o resistencia a la flexión.

Para las pruebas de flexión, generalmente se mecanizan probetas de sección rectangular que se apoyan en dos soportes y donde se aplica una carga. La resistencia a la flexión,  $\sigma_f$ , se define como el cociente entre el momento de flexión,  $M_B$  en el caso de la fractura de la probeta y su momento de resistencia,  $W$ .

Los ensayos de flexión se realizaron a temperatura ambiente por el método de tres puntos, aplicando la carga sobre un punto, tal como se presenta en la Figura 2.8. La maquina empleada para ello fue una INSTRON modelo 4411.

Las probetas ensayadas fueron en algunos casos de geometría cilíndrica y en otros casos prismáticas. La resistencia a la flexión máxima se calcula por medio de las ecuaciones descritas a continuación:

$$\text{Probeta cilíndrica: } \sigma_f = \frac{8 \cdot Q \cdot L}{\pi \cdot d^3} \quad (2.7)$$

$$\text{Probeta prismática: } \sigma_f = \frac{3}{2} \cdot \frac{L}{a \cdot h^2} \cdot Q \quad (2.8)$$

donde  $\sigma_f$  es el módulo de rotura,  $Q$  la máxima carga aplicada,  $L$  la distancia entre los apoyos de la parte inferior y  $d$  el diámetro para el caso de geometría cilíndrica y  $a$  y  $h$

son el ancho y alto, respectivamente, de la probeta para el caso de geometría prismática.

La velocidad de deformación fue constante, con un valor de 0.005 cm/min. La distancia de los apoyos inferiores fue de 40 mm.

Mediante estos ensayos también se pudo determinar el módulo de elasticidad de los distintos materiales. Para ello se representa la tensión frente a la deformación producida en el material. La pendiente corresponderá al módulo de elasticidad.

La deformación máxima se calcula por medio de las siguientes expresiones:

$$\text{Probeta cilíndrica: } \varepsilon = \frac{6 \cdot D \cdot d}{L^2} \quad (2.9)$$

$$\text{Probeta prismática: } \varepsilon = \frac{6 \cdot D \cdot h}{L^2} \quad (2.10)$$

donde  $\varepsilon$  es la deformación unitaria,  $D$  es el desplazamiento,  $L$  la distancia entre apoyos y  $d$  y  $h$  son el diámetro o el espesor de la muestra, respectivamente, según corresponda a la geometría.

#### 2.4.3. MÉTODO DE INDENTACIÓN-FLEXIÓN: DETERMINACIÓN DE COMPORTAMIENTO TIPO CURVA-R

El método de indentación-flexión<sup>28</sup> es el comúnmente utilizado para evaluar el comportamiento tipo curva- $R$  (aumento de la tenacidad con el incremento de la longitud de grieta) y la tolerancia a los defectos en materiales cerámicos<sup>29-37</sup>. Un material que no muestra un comportamiento tipo curva- $R$ , como los vidrios o las cerámicas con un tamaño de grano pequeño, tiene una dependencia<sup>30</sup> de la resistencia a la flexión con la carga de indentación ( $P$ ) del tipo  $P^{1/3}$ . En este caso, el valor de la tenacidad es constante e independiente de la extensión de la grieta. Una desviación de este comportamiento indica que el mecanismo de curva- $R$  es operativo. Cuanto mayor sea esta desviación, más pronunciado será el efecto de curva- $R$ , proporcionando al material una marcada tolerancia a los defectos, lo que implica que la resistencia a la flexión será independiente del tamaño del defecto.

Este ensayo se llevó a cabo en el sistema espinela/ $\mu$ -W. Los discos prensados en caliente, se mecanizaron posteriormente en barras prismáticas con unas dimensiones de

43 mm x 2 mm x 4 mm para evaluar en ellas las propiedades mecánicas. Las caras que se someterían a tracción se pulieron a 1  $\mu\text{m}$ .

Se llevaron a cabo ensayos de indentación-flexión en las barras prismáticas<sup>38</sup>, para lo cual las caras pulidas se indentaron en su centro con un indentador Vickers con punta de diamante (Leco 100-A, St. Joseph, MI), a cargas de contacto,  $P$ , comprendidas entre 10 y 500 N. Los ensayos se realizaron inmediatamente después de haber hecho las indentaciones, para evitar la presencia de posibles crecimientos subcríticos de grieta debido a efectos de corrosión. Las muestras se evaluaron a temperatura ambiente por el método de flexión en 3 puntos con una separación entre apoyos inferiores de 40 mm en una máquina universal (Instron modelo 4411). Las muestras se cargaron hasta su rotura con una velocidad de cruceta de 0.005 cm/min. El módulo de rotura,  $\sigma_f$ , se determinó por el método de flexión en 3 puntos. Los ensayos se efectuaron siendo la dirección de la carga perpendicular a la dirección del prensado.

Las curvas- $R$  (curvas de tenacidad) se midieron a partir del método de indentación-flexión descrito por Braun *et al.*<sup>31</sup>. Para materiales que muestran un marcado comportamiento tipo curva- $R$  el método de indentación es muy limitado para la determinación de la tenacidad, ya que el valor de ésta va aumentando según crece la grieta. Los mecanismos de resistencia a la propagación de grieta en los materiales cerámicos dependen de la zona de procesos o zona de apantallamiento que puede actuar en la zona alrededor del frente de grieta (tensiones residuales) o en el perfil de ella (formación de puentes por granos no fisurados).

Existen varios mecanismos que aumentan la tenacidad y crean una zona de proceso de fractura alrededor del fondo de grieta. Estos mecanismos de reforzamiento dificultan el avance de la fisura reduciendo localmente el factor de intensidad de tensiones en la punta de grieta. Esta reducción puede obedecer a dos causas: (i) que las unidades microestructurales interactúen con el perfil de grieta produciendo un anclaje de la misma, lo que nos daría un *mecanismo de apantallamiento por contacto* y (ii) que las tensiones internas originadas por la propia naturaleza del material tiendan a cerrar la grieta, oponiéndose a las tensiones externas aplicadas; esto provoca los *mecanismos por zona de apantallamiento*. Con estos mecanismos se consigue que el factor de intensidad de tensiones local disminuya produciéndose un aumento de tenacidad aparente.

Por tanto, para evaluar esta dependencia de la tenacidad con el tamaño de grieta, es necesario el estudio de las curvas- $R$ . Las medidas que se han realizado tradicionalmente de este tipo de curvas se han llevado a cabo en probetas entalladas con grietas largas. Sin embargo, algunas de las principales propiedades mecánicas, como la resistencia a la fractura, se determinan en el dominio de grietas cortas, es decir, de grietas con un tamaño comparable con el de la microestructura. Es en este contexto donde las grietas producidas por indentación Vickers han sido utilizadas normalmente para evaluar propiedades de tenacidad en la región de grieta corta ( $< 1000 \mu\text{m}$ )<sup>39-41</sup>.

Las curvas- $R$  pueden ser calculadas directamente de los datos que se obtienen de los ensayos de indentación-flexión usando el análisis de intensidad de tensiones<sup>31,42</sup>. Cuando a una probeta se le realiza una indentación producida por una carga  $P$  y, posteriormente, es sometida a la acción de una tensión aplicada,  $\sigma_a$ , se producen grietas radiales de una longitud  $C$ , que se extenderán de manera estable hasta un determinado tamaño al cual se produce la rotura catastrófica del material. El factor de intensidad de tensiones “global” aplicado  $K_t(C)$ , será igual a la suma del factor de intensidad de tensiones aplicado,  $K_a(C)$ , y del campo de tensiones residuales creado por la indentación,  $K_r(C)$ :

$$K_t(C) = K_a(C) + K_r(C) = \psi \sigma_a C^{1/2} + \chi \left( \frac{P}{C^{3/2}} \right) = K_R(C) \quad (2.11)$$

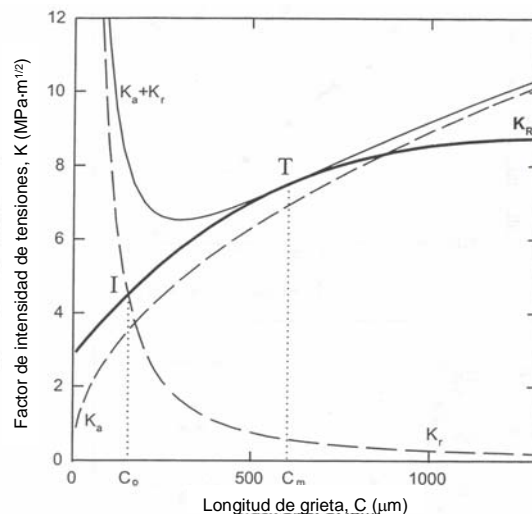
donde  $\psi$  es un factor que depende de la geometría de la grieta y  $\chi$  es un coeficiente del campo de tensiones residuales de la indentación. El coeficiente  $\chi$  viene definido por  $\chi = \xi \cdot (E/H)^{1/2}$  donde  $E$  es el módulo de Young o módulo de elasticidad del material,  $H$  la dureza y  $\xi$  es una constante geométrica de valor  $\xi = 0.016 \pm 0.004$  que ha sido calibrada experimentalmente por Anstis *et al.*<sup>43</sup> para un determinado número de materiales con tenacidad conocida. En la Figura 2.9 se ilustra esquemáticamente la relación entre  $K_t$ ,  $K_r$  y  $K_a$  así como la resistencia a la propagación de grieta del material,  $K_R$ . El factor de intensidad de tensiones residual,  $K_r$ , decrece con  $C^{-3/2}$ , y la intersección entre  $K_r$  con la curva- $R$  define el tamaño de la grieta de indentación inicial  $C_0$ . Durante el ensayo de flexión después de realizar la indentación, el factor de intensidad de

tensiones total,  $K_t$ , es el que dirige el crecimiento de la grieta de forma estable antes de producirse la rotura catastrófica del material. Ésta ocurrirá cuando la tensión aplicada  $\sigma$  sea igual a  $\sigma_m$ , y la longitud final de la grieta alcance el valor  $C_m$ . Es decir, cuando se cumple respectivamente el siguiente equilibrio y la condición tangente:

$$K_t(C) = K_R(C) \quad (2.12)$$

$$\frac{dK_t(C)}{dC} = \frac{dK_R(C)}{dC} \quad (2.13)$$

Por lo tanto, la curva- $R$  puede ser determinada resolviendo las ecuaciones (2.12) y (2.13) simultáneamente para las condiciones de cada punto de la figura resultante de representar la resistencia a la flexión frente a carga de indentación. Con los valores conocidos de  $\psi$ ,  $\chi$ , la carga de indentación ( $P$ ) y la resistencia a la flexión se puede generar una curva  $K_t(C)$ .



**Figura 2.9.** Diagrama esquemático donde se muestra el factor de intensidad de tensiones residual creado por la indentación,  $K_R$ , el factor de intensidad de tensiones aplicado,  $K_a$ , y el factor de intensidad de tensiones “global” aplicado,  $K_t = K_a + K_R$ , así como la resistencia del material a la propagación de grietas,  $K_R$ . El punto  $I$  es la intersección entre  $K_a$  y  $K_R$  y representa la longitud inicial de la grieta de indentación,  $C_0$ . El punto  $T$  representa la extensión de la grieta hasta una longitud  $C_m$  donde se produce la inestabilidad. La curva  $K_t + K_a$  es tangente a la curva  $K_R$  en el punto  $T$ .



En consecuencia, se pueden obtener una familia de curvas para cada material y para todas las cargas de indentación. La curva- $R$  será la curva envolvente de esta familia de curvas. Este método ya ha sido utilizado para generar curvas- $R$  en alúmina<sup>31</sup>, materiales vitrocerámicos<sup>44</sup>, carburo de silicio<sup>32</sup>, nitruro de silicio<sup>45</sup>, compuestos de  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$ <sup>34</sup> y compuestos de  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{TiO}_5$ <sup>46</sup>.

Los puntos de intersección entre las curvas  $K_I$  y las curvas- $R$  se pueden definir según la relación desarrollada por Hsueh y Becher<sup>47</sup>:

$$C_m = \left[ \frac{\chi}{\psi} \right]^{1/2} \left( \frac{d\sigma_m}{dP} \right)^{-1/2} \quad (2.14)$$

donde la pendiente  $d\sigma_m/dP$  se calcula a partir de las curvas correspondientes a la resistencia mecánica de las muestras frente a la carga de indentación. En la práctica, el valor de la pendiente se aproxima a un cociente de incrementos para cada punto (que se corresponde con cada carga de indentación aplicada) con respecto al punto anterior.

#### 2.4.4. DOBLE TORSIÓN (DT): ENSAYOS DE RELAJACIÓN

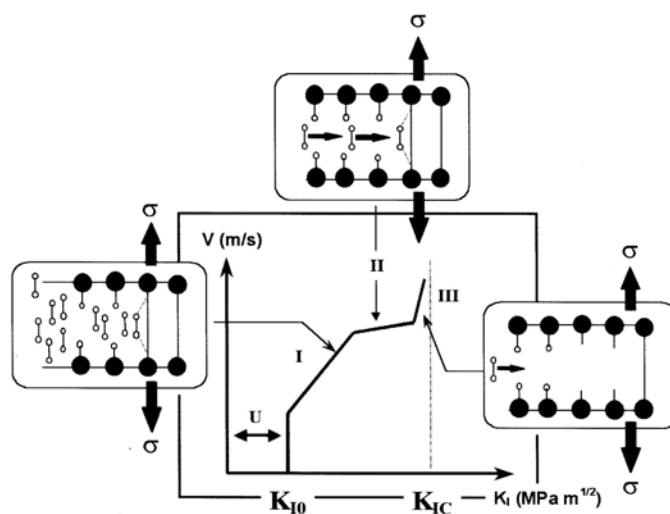
Mediante la técnica de doble torsión se pueden evaluar la susceptibilidad a la propagación subcrítica de grietas de un material así como la presencia de un comportamiento tipo curva- $R$ . Esta técnica se basa en ensayos de relajación y fue aplicada a los materiales compuestos microestructurados de  $\text{MgAl}_2\text{O}_4/\text{W}$ .

##### 2.4.4.1. Propagación subcrítica de grietas: Diagramas $V\text{-}K_I$

Aunque, a nivel de las propiedades mecánicas es importante determinar cuándo el factor de intensidad de tensiones,  $K_I$ , alcanza el valor crítico,  $K_{IC}$ , para saber en qué condiciones se presentará la rotura catastrófica de un material, lo que ocurre en la realidad es que los defectos presentes en los materiales crecen en el tiempo hasta causar el fallo en el material, y esta propagación ocurre a valores inferiores de este valor crítico; se dice, entonces, que en el material ha tenido lugar un “crecimiento subcrítico de la grieta”<sup>48</sup>. Este hecho tiene relación con la propagación lenta de grietas preexistentes, cuyo incremento de tamaño depende del tiempo, y que es uno de los

mecanismos de fallo más importantes en los materiales cerámicos, especialmente cuando están sometidos a una carga por largos periodos de tiempo<sup>49</sup>, como es el caso de la mayoría de los componentes de una estructura o de ciertos implantes quirúrgicos, por ejemplo, las prótesis de cadera o de rodilla. El método de doble torsión es uno de los más usados para estudiar la propagación subcrítica de grietas<sup>50</sup>. Es un método que permite determinar propiedades mecánicas en donde el factor de intensidad de tensiones es independiente de la longitud de la grieta.

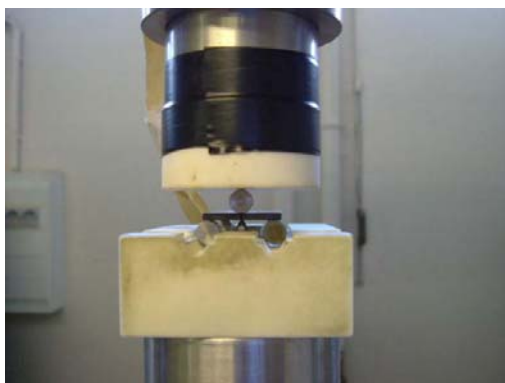
Es muy importante, entonces, en materiales con aplicaciones estructurales, donde se necesita que los materiales no fallen, determinar cuál es la región en donde no existe propagación de las grietas. Esto se puede determinar mediante un diagrama,  $V-K_I$ , que relaciona la velocidad de crecimiento de la grieta,  $V$ , y el factor de intensidad de tensiones en el Modo I,  $K_I$ . Este tipo de diagramas se obtiene realizando la prueba mecánica de doble torsión, la cual fue propuesta por Kies y Clark<sup>51</sup>. Este es un método directo que permite analizar y medir la propagación lenta de grietas en los materiales cerámicos. Mediante esta prueba mecánica se obtiene la curva  $V-K_I$  y se puede diferenciar las regiones I, II y III, que sirven para medir el crecimiento subcrítico de grietas en los materiales (ver Figura 2.10). El método requiere de una geometría simple de la probeta a ensayar y tiene la posibilidad de realizar propagaciones estables de grietas en un amplio intervalo de velocidades.



**Figura 2.10.** Velocidad de propagación subcrítica de grieta y el factor de intensidad de tensiones,  $K_I$ <sup>48</sup>.

En el diagrama  $V-K_I$  se pueden diferenciar 4 regiones que tienen que ver con el comportamiento del material. La región en donde no se propagan las grietas se encuentra cuando los valores de  $K_I$  son pequeños, en el diagrama es la región que tiene un  $K_I < K_{I0}$  y se llama “intensidad de tensiones umbral” (U), este valor es muy importante ya que por debajo de  $K_{I0}$  es donde existe seguridad en la utilización del material. A continuación están las regiones I, II y III. La velocidad de crecimiento de la grieta está controlada por diferentes factores dependiendo de la región. Si es la región I, el control es debido a la velocidad de las reacciones químicas que se presentan en el frente de la grieta y el medio ambiente; la región II está controlada por la velocidad de difusión de los elementos corrosivos del medio ambiente al frente de la grieta, siendo  $V$  independiente del  $K_I$  aplicado. En la región III la tensión aplicada alcanza un valor alto para el material y es en esta región en donde la grieta se propaga independientemente del medio ambiente hasta que el material alcanza el  $K_{IC}$ , que es cuando se rompe el material. Un material cerámico estructural debe trabajar en la región umbral o máximo en la región I, es por esto que es importante realizar ensayos de doble torsión para conocer las condiciones óptimas para su buen comportamiento en condiciones de servicio.

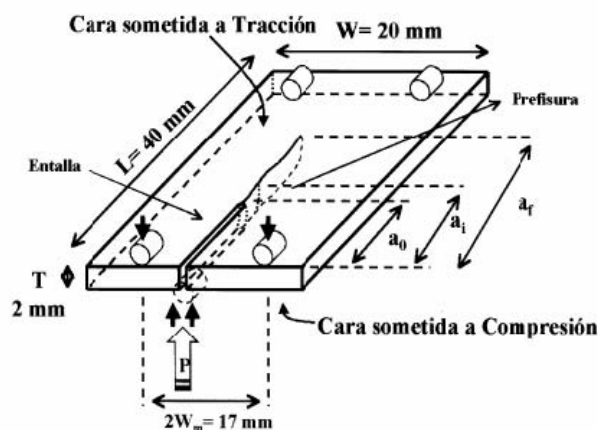
Por este ensayo se estudiaron las muestras de espinela/ $\mu$ W con diferentes composiciones variando desde la espinela monolítica hasta un contenido del 22 % en vol. de wolframio. En esta investigación se determinó el  $K_{I0}$  a temperatura ambiente. Se empleó la celda de la Figura 2.11 que se adaptó a una máquina INSTRON modelo 8502 con consola 8500 plus.



**Figura 2.11.** Celda para la prueba de doble torsión (INSA de Lyon, Francia) con una placa de espinela-  
*W* en el momento de ser ensayada.

Las placas para el ensayo de doble torsión se obtuvieron de los discos prensados en caliente de las distintas composiciones. La probeta a ensayar ha de tener una geometría rectangular de dimensiones 20 mm x 40 mm y 2 mm de espesor. Previamente se cortó y rectificó en la máquina Boccadoro TM 3-A y se pulió por ambas caras en la máquina de Struers-Modelo RotoPol-31.

Inicialmente se hicieron indentaciones en la placa pulida a 1  $\mu\text{m}$  para poder hacer la prefisuración con una máquina TESTWELL modelo FV-700 y un indentador de diamante de base piramidal a una carga de 9.8 N durante 10 segundos. La prefisura se hizo para que el factor de intensidad de tensiones no sea demasiado grande y tiene como fin simular una grieta natural<sup>48</sup>. La entalla en la probeta se hace con un disco de corte de espesor 0.3 mm, su longitud es de aproximadamente 10 mm. Se le hace una prefisura al material con una carga de 5  $\mu\text{m}/\text{min}$  hasta que se consigue una longitud de grieta de unos 12 mm. La probeta para el ensayo de doble torsión finalmente queda tal y como se ilustra en la Figura 2.12.



**Figura 2.12.** Geometría de las probetas para hacer los ensayos de doble torsión<sup>48</sup>.

Se mide la longitud de la prefisura en la cara sometida a tracción en el microscopio óptico, con una precisión de  $\pm 2 \mu\text{m}$ , y se hace la prueba de relajación sometiendo la probeta rápidamente a una carga  $P$ , ligeramente superior al valor alcanzado durante la prefisuración. La carga  $P$  debe ser lo suficientemente elevada para que se propague la grieta y a la vez dé un valor inferior a la carga necesaria para producir la rotura catastrófica del material. Cuando se alcanza esta carga  $P$  se detiene el movimiento del pistón.

La propagación de la fisura se refleja en la disminución de la carga, que es la que se registra en función del tiempo. La forma de la curva es similar a la de Figura 2.13 que corresponde a un ejemplo de un ensayo de relajación en una muestra de  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ <sup>48</sup>.

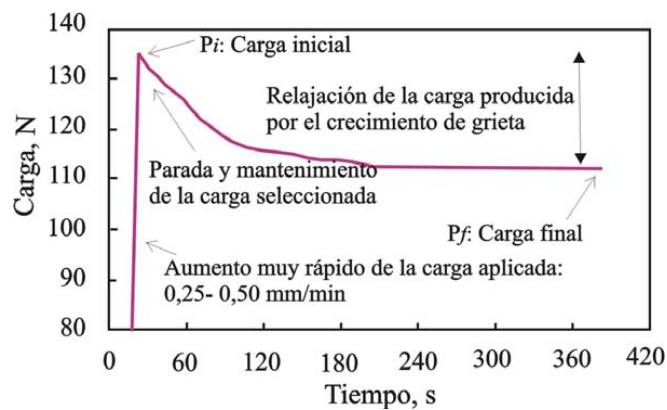
Por medio de los ensayos de relajación se obtuvieron las curvas  $V\text{-}K_I$ <sup>52</sup>: las probetas prefisuradas se cargaron a una velocidad constante de 0.3 mm/min, seguido de un paro de la cruceta a un desplazamiento constante, cuando la grieta se comienza a propagar. La curva carga frente a tiempo ( $P\text{-}t$ ) permite la determinación de los diagramas  $V\text{-}K_I$  a través del análisis de la flexibilidad<sup>52</sup>. De acuerdo con la geometría de la probeta expuesta en la Figura 2.12, la expresión común para  $K_I$  es<sup>52,53</sup>:

$$K_I = HP \quad (2.15)$$

siendo 
$$H = \frac{W_m}{T^2} \left[ \frac{3(1+\nu)}{\Psi(T/W)W} \right]^{1/2} \quad (2.16)$$

donde 
$$\Psi(T/W) = 1 - 0.6302t + 1.20te^{-\Pi/t} \quad (2.17)$$

$P$  es la carga aplicada (N),  $W_m$  es la distancia entre dos puntos de flexión (mm),  $W$  y  $T$  son la anchura y el espesor de la muestra, respectivamente,  $\nu$  es el coeficiente de Poisson y  $t = 2T/W$ .



**Figura 2.13.** Ejemplo de la forma de la curva en un ensayo de relajación.

Para una medida precisa del crecimiento de la grieta en los diagramas  $V-K_I$ , se precisa un factor de corrección que ha de introducirse en la expresión convencional para  $K_I$ <sup>54</sup>. La expresión para  $K_I$  quedaría ahora de la forma:

$$K_I = HP(a/a_0)^{6/32} \quad (2.18)$$

donde  $a_0$  es la longitud inicial de la grieta y  $a$  es la longitud de grieta. El factor de intensidad de tensiones se puede calcular a partir de la ecuación (2.18) siempre y cuando la longitud de la grieta sea conocida. La longitud de la grieta y su velocidad de propagación se pueden calcular mediante la flexibilidad y la derivada de la flexibilidad a cada tiempo a partir de la curva de carga obtenida con el ensayo de relajación.

El valor final de  $K_{I0}$  después de la curva de relajación se obtiene aplicando sucesivas cargas constantes durante un tiempo determinado (los valores van en función de los resultados obtenidos en la curva de relajación). Se mide la extensión de la fisura por lo que se obtiene un punto de la curva  $V-K$ . Esto se va repitiendo aplicando cargas cada vez menores, por lo que serán necesarios tiempos cada vez mas largos para poder apreciar el crecimiento de la fisura. Con esto se consigue definir completamente la región I de la curva. Al final, llega el momento que con la carga aplicada, a pesar de aplicarla durante un tiempo suficientemente largo, no se aprecia que la fisura se propague y es entonces cuando se considera que se ha alcanzado la zona de no propagación de fisuras.

Al terminar el ensayo se mide con un microscopio óptico la longitud de la grieta en la cara que ha estado sometida a tracción. Se obtiene tomando el valor de  $P$  en cada instante y se calcula  $dP/dt$  para hallar  $V$  con la ecuación (2.19), que con la fórmula  $K_{Icorr}$  sirven para determinar la curva  $V$  frente a  $K_I$ <sup>48</sup>.

$$V = \frac{da}{dt} = -\frac{P_{i,f}}{P^2} \left[ a_{i,f} + \frac{D}{B} \right] \left( \frac{dP}{dt} \right) \quad (2.19)$$

donde  $P$  es la carga registrada en cada instante de ensayo,  $t$  es el tiempo,  $P_i$  es la carga inicial del ensayo y  $P_f$  la final,  $a_i$  es la longitud inicial de la grieta y  $a_f$  la final.

El factor de intensidad de tensiones en el modo I corregido se calcula por medio de la siguiente fórmula<sup>48</sup>:

$$K_{IcCorr} = H \cdot P \left( \frac{a}{a_0} \right)^{m/k} \quad (2.20)$$

siendo  $a_0$  la longitud inicial de la entalla,  $a$  la longitud de la grieta en cada instante (entalla más fisura) y  $m$  y  $k$  constantes del material que dependen de éste y de la geometría.

Para evitar el subestimar la longitud de grieta por un método basado en la flexibilidad puramente teórico<sup>55</sup>, se midieron varias longitudes de grieta entre 11 y 30 mm (que es el intervalo de propagación de grietas en las muestras de DT) con un microscopio óptico tras la descarga de la muestra durante la realización de los ensayos. Estas medidas precisas de longitud de grieta se utilizaron para corregir y recalcular las longitudes de grieta mediante la expresión:

$$a = \frac{P_f \left( a_f + \frac{D}{B} \right)}{P} - \frac{D}{B} \quad (2.21)$$

donde  $a_f$  y  $P_f$  son los valores de la longitud de la grieta y de la carga al final del ensayo.  $D$  y  $B$  son constantes, dependientes de la geometría de la muestra y de la rigidez del material, basadas en la flexibilidad ( $C$ ) de las muestras de DT:

$$C = Ba + D \quad (2.22)$$

De forma general, se puede asumir que la flexibilidad es una función lineal con respecto a la longitud de grieta (ecuación (2.22)). Una expresión teórica para  $B$  es:

$$B = \left[ \frac{6(1+\nu)W_m^2}{EWT^3\Psi(T/W)} \right] \quad (2.23)$$

donde  $W_m$ ,  $W$ ,  $T$ ,  $t$  y  $\psi$  han tienen el mismo valor que el descrito en la ecuación (2.17).

#### 2.4.4.2. Curva- $R$ por doble torsión: análisis de flexibilidad

Para considerar de forma precisa la influencia de la resistencia sobre el avance de las grietas durante la propagación subcrítica, se estudió el comportamiento tipo curva- $R$  mediante la técnica de doble torsión (en muestras prefisuradas) para el material compuesto con el mayor contenido metálico (22 % vol. W). El análisis de la flexibilidad se llevó a cabo en muestras con diferentes longitudes de entalla (entre 10 y 30 mm sobre la misma muestra). El resultado se comparó con el obtenido mediante un crecimiento de grieta natural (sin entallas sucesivas de diferentes longitudes) para el mismo compuesto.

La evolución de la flexibilidad ( $C$ ) por DT con la extensión de grieta real no es una función lineal con respecto a la longitud de grieta en todo el dominio de su extensión, sino que sólo lo es en un determinado intervalo. Esto es debido al mecanismo de reforzamiento presente en el material<sup>55</sup>. De hecho, se puede presentar el caso en que ocurra que  $C(real) < C(th)$ . Esta desigualdad se da como consecuencia de las tensiones debidas al reforzamiento presentes en la interfase de la grieta y pone de manifiesto una fuerte influencia de las mismas. Se puede definir una *función de flexibilidad*,  $\Phi(a)$ , que aumenta de cero a un valor determinado y muestra un plató cuando se ha desarrollado totalmente la zona de reforzamiento:

$$\Phi(\Delta a) = \frac{C_{th}(a)}{\frac{\partial C_{th}}{\partial a}} \left( \frac{C_{th}(a)}{C_{real}(a)} - 1 \right) \quad (2.24)$$

El ensayo de flexibilidad es una herramienta poderosa para evaluar la curva- $R$ , ya que la función  $\Phi(a)$  y la curva- $R$  experimental son proporcionales<sup>55</sup>. A modo de aproximación, se ha usado el coeficiente empírico proporcional entre  $K_R$  y  $\Phi(a)$  obtenido para alúminas<sup>55</sup> para estimar la curva- $R$  en el material compuesto aplicando la ecuación

$$\Delta K_R(a) = \chi \cdot \Phi(a) \quad (2.25)$$

donde  $\Delta K_R(a)$  es el incremento de la resistencia a la propagación de grieta (curva- $R$ ) y  $\chi$  es el factor de proporcionalidad determinado experimentalmente para la alúmina como  $1.3 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2} \cdot \text{mm}^{-1}$ .



#### 2.4.5. ENSAYO DE DESGASTE: “*DIAMOND GRINDING WEAR TEST*”

Se llevó a cabo un ensayo convencional y sencillo<sup>56</sup> para determinar el comportamiento frente al desgaste de la alúmina monolítica sinterizada por SPS y de los materiales compuestos con un contenido en Ni de 2.5 y 5 % en volumen, así como del compuesto  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}/\text{TiC}$ . Para ello, se utilizó una máquina de desbastado/pulido (PHOENIX BETA con cabezal VECTOR power head, Buehler, UK) trabajando en condiciones estándar. De los discos sinterizados se cortaron probetas rectangulares con discos de corte diamantados y se ensayaron bajo las mismas condiciones de carga. Las probetas se pegaron usando un adhesivo de cianocrilato a resinas cilíndricas, y se colocaron en el carrusel de preparación metalográfica de la pulidora para llevar a cabo el ensayo. El desbastado se produjo con un disco diamantado de 15  $\mu\text{m}$  con un diámetro de 25.4 cm (APEX<sup>TM</sup> DGD, PSA Backed, Buehler, UK) y se utilizó agua como medio fluido. En cada ensayo, las muestras eran del mismo material y la superficie a desbastar tenía la misma área (6.0 mm x 7.5 mm). Los ensayos se ejecutaron en intervalos de tiempo constante con el disco de desbaste y el cabezal portamuestras girando en sentido contrario. La velocidad de rotación del disco de desbaste fue de 300 rpm y se ejerció una fuerza de 15 N por muestra (área total de desbaste 45 mm<sup>2</sup>), por tanto, se sometieron a las muestras a una presión de 0.33 N/mm<sup>2</sup>. La pérdida de masa durante la prueba ( $\Delta m$ ) se determinó mediante la diferencia de pesada antes y después del ensayo, para lo que se empleó una balanza de precisión (Mettler AC 100). La velocidad de desgaste ( $\nu$ ) se define como

$$\nu = \frac{\Delta m}{t \cdot A \cdot \rho} \quad (2.26)$$

donde  $A$  es el área de contacto,  $t$  es el tiempo de ensayo y  $\rho$  es la densidad del material. La velocidad de desgaste se puede entender como la velocidad a la que la superficie se degrada, o equivalentemente, el volumen de material eliminado por unidad de área de contacto por unidad de tiempo. Después de un primer acomodamiento inicial, al menos se llevaron a cabo 3 de estos ensayos para cada material y se verificó la reproducibilidad de los mismos. A modo de comparación, se hizo el mismo ensayo con probetas de

idénticas dimensiones de  $B_4C$  ( $\approx 99$  % densidad teórica, Goodfellow, UK). La dureza de este material de referencia resultó ser  $H_V = 30 \pm 2$  GPa.

## 2.5. MEDIDAS MAGNÉTICAS

Los ciclos de histéresis de las muestras magnéticas de  $Al_2O_3/nNi$  se midieron a temperatura ambiente en un magnetómetro de muestra vibrante ML-VSM9, compuesto por dos bobinas detectoras entre las que se coloca la muestra, vibrando con una frecuencia constante de 55 Hz. La amplitud de la vibración se fija en función de la señal de la muestra. El movimiento periódico de la muestra genera un flujo que atraviesa las bobinas, dando lugar a una fuerza electromotriz proporcional al momento magnético de la muestra. El límite de sensibilidad del equipo es de unos  $10^{-6}$  emu. El campo magnético máximo aplicado fue de 1 T.

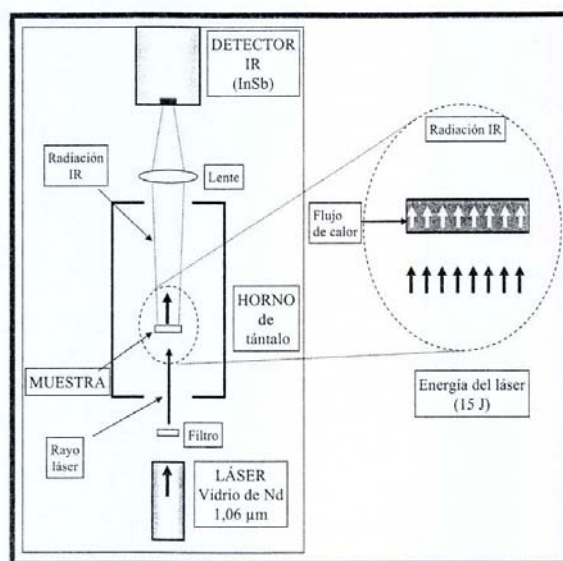
## 2.6. MEDIDAS ELÉCTRICAS

La conductividad de las muestras conductoras se midió mediante el método de las cuatro puntas. Este método consiste en la disposición en línea de cuatro contactos conductores equidistantes sobre la muestra. En los extremos, se aplican diferentes intensidades a través de una fuente de intensidad, midiendo en los dos contactos interiores la caída de tensión mediante un voltímetro para cada una de las intensidades aplicadas, consiguiendo, de este modo, eliminar la resistencia de contacto entre las puntas y los materiales (contactos óhmicos). La conductividad ( $\sigma$ ), debido a la geometría de las muestras, vendrá dada por la resistencia obtenida, por medio de la ley de Ohm,  $R=V/I$ , multiplicada por la distancia entre puntas ( $d$ ),  $\sigma=R \cdot d$ .

## 2.7. MEDIDAS DE DIFUSIVIDAD TÉRMICA

Se ha empleado un método normalizado (ASTM E1461) para la caracterización térmica conocido como “método del pulso láser”. En este método, una de las caras de la muestra se calienta de forma homogénea haciendo incidir un pulso láser. El calor absorbido en la superficie se transmite a través de la muestra y se produce un incremento de temperatura en la cara opuesta. Esta variación de temperatura se registra en función del tiempo mediante un detector de infrarrojos, situado en la línea de

transmisión de calor. El portamuestras está situado dentro de un horno tubular, lo que permite obtener la difusividad a distintas temperaturas. Las muestras han de ser planoparalelas y de forma cilíndrica (de 12.7 mm de diámetro), o paralelepípeda (8 x 8 mm) con espesores comprendidos entre 1 y 3 mm. En la Figura 2.14 se representa un esquema general de esta técnica correspondiente al equipo utilizado (THERMALFLASH 2200, de Holometrix-Micromet Inc., Bedford, EE.UU).



**Figura 2.14.** Equipo para la medida de difusividad térmica mediante pulso láser.

La señal de temperatura se procesa usando distintos modelos matemáticos basados en la resolución de la ecuación diferencial para la transmisión de calor en régimen transitorio:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \alpha \frac{\partial^2 T(x,t)}{\partial x^2} \quad (2.27)$$

En el caso de un sólido semifinito de espesor  $L$ , sometido a una distribución instantánea de temperaturas  $T(x,0)$  en condiciones adiabáticas, se obtiene una relación entre la difusividad de la muestra y  $1/2$  del tiempo que tarda la superficie no iluminada en alcanzar el máximo de temperatura<sup>57,58</sup> ( $t_{50}$ ):

$$\alpha = \frac{1,38L^2}{\pi^2 t_{50}} \quad (2.28)$$

La ecuación (2.19) sólo es válida si se cumple que la muestra sea homogénea, la conducción de calor sea unidimensional, la anchura del pulso láser muy pequeña comparada con el tiempo de medida ( $t_{50}$ ) y la muestra se encuentre aislada adiabáticamente. Generalmente, existen pérdidas de calor radiales, dejando de ser válida la ecuación (2.19). Además, para materiales con elevada difusividad, la anchura del pulso láser puede dejar de ser despreciable frente a  $t_{50}$ . Por ello, se han desarrollado otros modelos teóricos que resuelven la ecuación de calor de forma analítica, considerando un término de pérdidas y una anchura finita del pulso láser<sup>59-61</sup>.

El programa suministra de forma simultánea valores de difusividad térmica según los modelos de Clark-Taylor<sup>60</sup>, Cowan<sup>59</sup> y Degiovanni<sup>61</sup>. El error en la determinación de la conductividad por este método es, aproximadamente, el 5 %. Las medidas se han realizado en el intervalo de temperaturas comprendido entre 25 y 1000°C, empleando siempre una atmósfera de Ar. A cada temperatura se realizan tres medidas válidas de difusividad y se obtiene el promedio de las mismas. Las muestras se recubren con una capa de oro de 0.1  $\mu\text{m}$  y otra de grafito de 100  $\mu\text{m}$ , para evitar la transmisión del haz láser en muestras transparentes a la longitud de onda del mismo (1060 nm) y para mejorar la absorción/emisión de la energía del haz láser, respectivamente.

Conocida la difusividad, la conductividad térmica ( $k$ ) se calcula mediante la expresión:

$$k = \rho C_p \alpha \quad (2.29)$$

donde  $\alpha$  es la difusividad medida,  $C_p$  es el calor específico y  $\rho$  es la densidad del material.

## BIBLIOGRAFÍA

- <sup>1</sup> Viswanathan V., Laha T., Balani K., Agarwal A., Seal S., “Challenges and advances in nanocomposite processing techniques”, *Mats. Sci. and Eng. R*, 54, 121–285, (2006).
- <sup>2</sup> Saji S., “Spark plasma sintering of niobium aluminide powders”, *Powder Met.*, 43, 1198-1202, (1996).
- <sup>3</sup> Kumar R., Cheang P., Khor K.A., “Spark plasma sintering and in vitro study of ultra-fine HA and ZrO<sub>2</sub>–HA powders”, *J. Mater. Process. Technol.*, 140, 420-425, (2003).
- <sup>4</sup> Jia C.C., Tang H., Mei X.Z., Yin F.Z., Qu X.H., “Spark plasma sintering on nanometer scale WC–Co powder”, *Mater. Lett.* 59, 2566-2569, (2005).
- <sup>5</sup> Zheng Y., Wang S., You M., Tan H., Xiong W., “Fabrication of nanocomposite Ti(C,N)-based cermet by spark plasma sintering”, *Mater. Chem. Phys.*, 92, 64-70, (2005).
- <sup>6</sup> Gao L., Shen Z.J., Miyamoto H., Nygren M., “Superfast densification of oxide/oxide ceramic composites”, *J. Am. Ceram. Soc.*, 82, 1061-1063, (1999).
- <sup>7</sup> Chaim R., Margulis M., “Densification maps for spark plasma sintering of nanocrystalline MgO ceramics”, *Mater. Sci. Eng. A*, 407, 180-187, (2005).
- <sup>8</sup> Zhan G.D., Kuntz J.D., Garay J.E., Mukherjee A.K., “Electrical properties of nanoceramics reinforced with ropes of single-walled carbon nanotubes”, *Appl. Phys. Lett.* 83, 1228-1230, (2003).
- <sup>9</sup> Tamburini U.A., Garay J.E., Munir Z.A., “Fundamental investigations on the spark plasma sintering/synthesis process III. Current effect on reactivity”, *Mater. Sci. Eng. A*, 407, 24-30, (2005).
- <sup>10</sup> Wan J., Duan R.G., Mukherjee A.K., “Spark plasma sintering of silicon nitride/silicon carbide nanocomposites with reduced additive amounts”, *Scripta Mater.*, 53, 663-667, (2005).
- <sup>11</sup> Zhan G.D., Kuntz J.D., Wang H., Wang C.M., Mukherjee A.K., “Anisotropic thermal properties of single-wall-carbon-nanotube-reinforced nanoceramics”, *Philos. Mag. Lett.*, 84, 419-423, (2004).
- <sup>12</sup> Duan R.G., Zhan G.D., Kuntz J.D., Kear B.H., Mukherjee A.K., “Processing and microstructure of high-pressure consolidated ceramic nanocomposites”, *Scripta Mater.*, 51, 1135-1139, (2004).

- <sup>13</sup> Zhan G.D., Kuntz J.D., Wan J., Mukherjee A.K., "Single-wall carbon nanotubes as attractive toughening agents in alumina-based nanocomposites", *Nat. Mater.*, 2, 38-42, (2003).
- <sup>14</sup> Zhan G.D., Mukherjee A.K., "Carbon Nanotube Reinforced Alumina-Based Ceramics with Novel Mechanical, Electrical, and Thermal Properties", *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, 1, 161-171, (2004).
- <sup>15</sup> Zhan G.D., Kuntz J., Wan J., Garay J., Mukherjee A.K., "A Novel Processing Route to Develop a Dense Nanocrystalline Alumina Matrix (<100 nm) Nanocomposite Material", *J. Am. Ceram. Soc.*, 86, 200-202, (2003).
- <sup>16</sup> Kim H.C., Shon I.J., Garay J.E., Munir Z.A., "Consolidation and properties of binderless sub-micron tungsten carbide by field-activated sintering", *Int. J. Ref. Met. Hard Mater.* 22, 257-264, (2004).
- <sup>17</sup> Vanmeensel K., Laptev A., Hennicke J., Vleugles J., Van der Biest O., "Modelling of the temperature distribution during field assisted sintering", *Acta Materialia*, 53, 4379-4388, (2005).
- <sup>18</sup> Lee S.H., Moon K.I., Lee K.S., "Enhancement of the fracture toughness of bulk  $Al_{12.5}M_3Zr$  ( $M=Cu, Mn$ ) intermetallics synthesized by mechanical alloying", *Intermetallics*, 14, 1-8 (2006).
- <sup>19</sup> Hong J.S., Gao L., Torre S.D.D.L., Miyamoto H., Miyamoto K., "Spark plasma sintering and mechanical properties of  $ZrO_2(Y_2O_3)-Al_2O_3$  composites", *Mater. Lett.*, 43 27-31, (2000).
- <sup>20</sup> Liu J., Shen Z., Nygren M., Su B., Button T.W., "Spark Plasma Sintering Behaviour of Nano-Sized  $(Ba, Sr)TiO_3$  Powders: Determination of Sintering Parameters Yielding Nanostructured Ceramics", *J. Am. Ceram. Soc.*, 89 [9], 2689-2694, (2006).
- <sup>21</sup> Bermúdez J., "Métodos de Difracción de rayos X. Principios y aplicaciones", Ed. Pirámide. Madrid. España. p.p. 197 y 247, (1981).
- <sup>22</sup> West A.R., "Solid state chemistry and its applications", Ed. Wiley. Norwich. Gran Bretaña. p.p. 173, (1987).
- <sup>23</sup> Elssner G., Hoven H., Kiessler G., Wellner P., "Ceramic and ceramic composites: Materialographic Preparation", Ed. Elsevier, (1999).

- <sup>24</sup> Williams D.B., Carter C.B., "Transmission Electron Microscopy: A text book for Materials Science, Vol. 1, Plenum Press, New York, (1996).
- <sup>25</sup> Reimer L., "Transmission Electron Microscopy: Physics of Image Formation and Microanalysis" Vol. 36, 4<sup>th</sup> Ed., Springer, New York (1997).
- <sup>26</sup> Hagan J.T., Swain M.V., "The origin of median and lateral cracks around plastic indents in brittle materials", *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 11, 2091-2102, (1978).
- <sup>27</sup> Miranzo P., Moya J.S., "Elastic/Plastic indentation in ceramics: a fracture toughness determination method", *Ceram. Inter.*, 10, 147-152, (1984).
- <sup>28</sup> Chankitkul P., Anstis G.R., Lawn B.R., Marshall D.B., "A Critical Evaluation of Indentation Techniques for Measuring Fracture Toughness: II, Strength Method", *J. Am. Ceram. Soc.*, 64 [9], 539-543, (1981).
- <sup>29</sup> Swanson P.L., Fairbanks C.J., Lawn B.R., Mai Y-W., Hockey B.J., "Crack-Interface Grain Bridging as a Fracture Resistance Mechanism in Ceramics: I, Experimental Study of Alumina", *J. Am. Ceram. Soc.*, 70 [4], 279-289, (1987).
- <sup>30</sup> Chantikul P., Beninson S.J., Lawn B.R., "Role of Grain in the Strength and R-curve Properties of Alumina", *J. Am. Ceram. Soc.*, 73 [8], 2419-2427, (1990).
- <sup>31</sup> Braun L.M., Beninson S.J., Lawn B.R., "Objective Evaluation of Short-Crack Toughness Curves Using Indentation Flaws: Case Study on Alumina-Based Ceramics", *J. Am. Ceram. Soc.*, 75 [11], 3049-3057, (1992).
- <sup>32</sup> Padture N.P., Lawn B., "Toughness Properties of a Silicon Carbide with an in situ Induced Heterogeneous Grain Structure", *J. Am. Ceram. Soc.*, 77 [10], 2518-2522 (1994).
- <sup>33</sup> Cook R.F., Lawn B.R., Fairbanks C.J., "Microstructure-Strength Properties in Ceramics: I. Effect of crack Size on Toughness", *J. Am. Ceram. Soc.*, 68 [11], 604-615, (1985).
- <sup>34</sup> An L., Chan H.M., "R-Curve Behavior of In-Situ-Toughened  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:CaAl}_2\text{O}_9$  Ceramic Composites", *J. Am. Ceram. Soc.*, 79 [12], 3142-3148, (1996).
- <sup>35</sup> Runyan J.L., Beninson S.J., "Fabrication of Flaw-tolerant Aluminium-titanate reinforced Alumina", *J. Eur. Ceram. Soc.* 7, 93-99, (1991).

- <sup>36</sup> Padture N.P., Bennison S.J., Chan H.M., “Flaw-Tolerance and Crack-Resistance Properties of Alumina-Aluminium Titanate Composites with Tailored Microstructures” *J. Am. Ceram. Soc.*, 76 [9], 2312-2320, (1993).
- <sup>37</sup> Mai Y-W., Lawn B.R., “Crack-Interface Grain Bridging as a Fracture Resistance Mechanism in Ceramics: II, Theoretical Fracture Mechanism Model”, *J. Am. Ceram. Soc.*, 70 [4], 289-294, (1987).
- <sup>38</sup> Bartolomé J.F., “Materiales cerámicos oxidicos con estructuras duales y laminares”, *Tesis Doctoral*, Universidad Autónoma de Madrid, (1997).
- <sup>39</sup> Bleise D., Steinbrech W., “Flat R-curve from stable propagation of indentation cracks in coarse-grained alumina”, *J. Am. Ceram. Soc.*, 77 [2], 315-322, (1994).
- <sup>40</sup> Braun L.M., Bennison S.J., Lawn B.R., “Short-Crack T-Curves and Damage Tolerance in Alumina-Based Composites”, *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, 13 [7-8], 156-163, (1992).
- <sup>41</sup> Smith S.M., Scattergood R.O., “Determination of Short-Cracks Toughness Curves”, *J. Am. Ceram. Soc.*, 79 [1], 129-136, (1996).
- <sup>42</sup> Lawn B.R., “Fracture of Brittle Solids”, 2<sup>nd</sup> ed. Cambridge University Press, Cambridge, U. K., (1993).
- <sup>43</sup> Anstis G.R., Chankitul P., Lawn B.R., Marshall D.B., “A Critical Evaluation of Indentation Techniques for Measuring Fracture Toughness: I, Direct Crack Measurement”, *J. Am. Ceram. Soc.*, 64 [9], 533-538 (1981).
- <sup>44</sup> Cai H., Padture N.P., “Flaw Tolerance and Toughness Curves in Two-Phase Particulate Composites: SiC/Glass System”, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 13, 149-157, (1994).
- <sup>45</sup> Xu H.H.K., Jahanmir S., Ives L.K., Job L.S., Ritchie K.T., “Short-Crack Toughness and Abrasive Machining of Silicon Nitride”, *J. Am. Ceram. Soc.*, 79 [12], 3055-3064, (1996).
- <sup>46</sup> Lawn B.R., Padture N.P., Braun L.M., Bennison S.J., “Model for Toughness Curves in two-phase Ceramics: I, Basic Fracture Mechanism”, *J. Am. Ceram. Soc.*, 76 [9], 2235-2240, (1993).
- <sup>47</sup> Hsueh Ch.-H., Becher P.F., “Determination of the R-Curve from the Strength-Indentation Load Relation”, *J. Am. Ceram. Soc.*, 78 [8], 2237-2239, (1995).



- <sup>48</sup> De Aza A.H., “Revisión de la técnica de doble torsión y del método experimental en materiales cerámicos”, *Bol. Soc. Esp. Cerám. Vidrio*, 40 [2], 93-99, (2001).
- <sup>49</sup> Chevalier J., Saadaoui M., Olagnon C., Fantozzi G., “Double-torsion testing a 3Y-TZP ceramic”, *Ceram. Inter.*, 22 [2], 171-177, (1996).
- <sup>50</sup> Nara Y., Kaneko K., “Sub-critical crack-growth in anisotropic rock”, *Internacional Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences*, 43 [3], 437-453, (2006).
- <sup>51</sup> Kies J.A., Clark A.B.J., “Fracture propagation rates and time to fail following proof stresses in bulk glass”, *Proceedings of the Second International Conference on Fracture*; 13-18 Abril; Brighton, Inglaterra. Londres: Chapman and Hall Ltd., Editor Pratt P.L., 483-491, (1969).
- <sup>52</sup> Williams D.P., Evans A.G., “Simple method for studying slow crack growth”, *J. Test. Eval.*, 1, 264-270, (1973).
- <sup>53</sup> Pletka B.J., Fuller E.R., Koepke B.G., “Fracture Mechanics Applied to Brittle Materials”, *Proceedings of the 11<sup>th</sup> Symposium of Fracture Mechanics Part II*, ed. Freiman, S.W. (ASTM STP 678, Philadelphia, PA.), 19-38, (1979).
- <sup>54</sup> Chevalier J., Olagnon C., Fantozzi G., “Double-Torsion testing a 3Y-TZP ceramic”, *Ceram. Int.*, 22, 171-177, (1996).
- <sup>55</sup> Ebrahimi M.E, Chevalier J. y Fantozzi G., “Compliance and crack-bridging análisis for alumina ceramic”. *Proceedings of the 25<sup>th</sup> Annual Conference on Composites, Advanced ceramics, Materials and Structures: A, Vol. 22*, ed. M. Singh and T. Jessen. *The American Ceramic Society*, 277-288, (2001).
- <sup>56</sup> Ortiz-Merino J.L., Todd R.I., “Relationship between wear rate, surface pullout and microstructure during abrasive wear of alumina and alumina/SiC nanocomposites”, *Acta Materialia* **53**, 3345-3357, (2005).
- <sup>57</sup> Carslaw H.S., Jaeger J.C., “Conduction of heat in solids”, Oxford University Press, 101 y 126, (2000).
- <sup>58</sup> Parker W., Jenkins R.J., Butler C.P., Abbot G.L., “Flash method of determining thermal diffusivity, heat capacity and thermal conductivity”, *J. Appl. Phys.*, 32 [9], 1679-1684, (1963).
- <sup>59</sup> Cowan R.D., “Pulse method of measuring thermal diffusivity at high temperatures”, *J. Appl. Phys.*, 34 [2], 926-927, (1963).

<sup>60</sup> Clark L.M., Taylor R.E., “Radiation loss in the flash method for thermal diffusivity”, *J. Appl. Phys.*, 46 [2], 714-719, (1975).

<sup>61</sup> Degiovanni A., Laurent M., “ A nouvelle technique d’identification de la diffusivité thermique pour la méthode « flash » ”, *Revue Phys. Appl.*, 21, 229-237, (1986).

## *CAPÍTULO 3*

### *SISTEMA $MgAl_2O_4/\mu W$*

---



### 3.1. INTRODUCCIÓN

En este capítulo se plantea el estudio de un nuevo sistema cerámica-metal en el que se ve involucrada una segunda fase metálica con elevada dureza y alto módulo de cizalla. Siguiendo el planteamiento expuesto para la selección de materiales en el Capítulo 1 de Introducción, y, en concreto, la información recogida en la Figura 1.6, se ha seleccionado el wolframio como metal por presentar la dureza más elevada de todos los metales ( $H_v = 3.43$  GPa) y un alto valor de módulo de cizalladura ( $G = 161$  GPa). Como matriz cerámica se ha seleccionado la espinela de aluminio y magnesio ( $MgAl_2O_4$ ). Los parámetros claves que llevan a la selección de esta matriz son: a) por cristalizar en el sistema cúbico, lo que hace que sea un material homogéneo en las 3 direcciones del espacio, b) su coeficiente de dilatación térmica, ya que la diferencia entre ambos es pequeña ( $\alpha = 5.4 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  para la espinela y  $\alpha = 4.5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  para el W) haciendo que este sistema sea modélico a la hora de su estudio por no generarse tensiones residuales significativas en el material compuesto final y c) esta matriz es químicamente compatible con el metal y requiere una temperatura de sinterización inferior a la temperatura de fusión del metal.

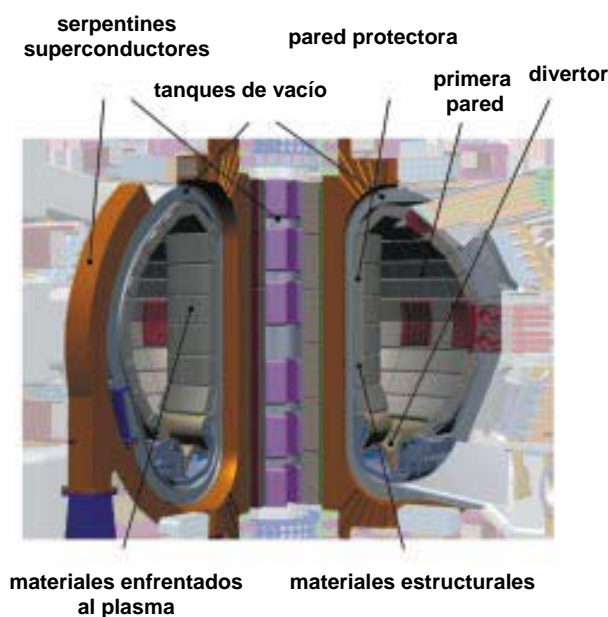
Una peculiaridad añadida a este sistema es que ambos componentes presentan un carácter refractario ( $T_f = 2135^\circ\text{C}$  la espinela y  $T_f = 3422^\circ\text{C}$  para el W). Los sistemas basados en alúmina son los más importantes dentro de los materiales refractarios.

Las espinelas de aluminio y magnesio tienen, por sí solas, un creciente interés en cuanto a sus aplicaciones ópticas se refiere por poder ser transparentes al VIS-UV<sup>1-3</sup>, además de otras aplicaciones estructurales como soporte de catalizadores<sup>4,5</sup>, en la transmutación de residuos nucleares<sup>6</sup>, blindajes<sup>7</sup>, sensores de humedad<sup>8</sup> y en procesamiento de cementos<sup>9</sup>.

El wolframio se utiliza a temperaturas convencionales en aplicaciones estructurales que se benefician de su alto módulo elástico ( $E = 411$  GPa), alta densidad ( $19.25 \text{ g/cm}^3$ ), elevada dureza y baja presión de vapor ( $4.27 \text{ Pa}$  a  $3680 \text{ K}$ ). Dado el elevado punto de fusión que tiene el wolframio, lo hace una elección obvia para aplicaciones estructurales de elevada temperatura.

La combinación de ambos hace que el material compuesto espinela/wolframio sea un nuevo material prometedor con gran interés tecnológico para aplicaciones de alta

temperatura como, por ejemplo, barreras térmicas, interconectores<sup>10</sup> cerámica/metal y también en el ámbito de defensa. Como se ha introducido en el Capítulo 1, los materiales cerámicos son adecuados para soportar ambientes de intensa radiación de neutrones. Estos materiales serían aptos para formar parte de componentes estructurales en reactores nucleares<sup>11</sup>.



**Figura 3.1.** Componentes principales del ITER (“International Thermonuclear Experimental Reactor”).

Los efectos de la irradiación de neutrones sobre las espinelas de aluminio y magnesio, han sido estudiados previamente y se ha demostrado que poseen unas excelentes características, incluso después de una irradiación con neutrones de alta fluencia<sup>12</sup>. Por otro lado, el berilio, el wolframio y otros materiales carbonosos se consideran buenos materiales de blindaje que pueden hacer frente al plasma en el dispositivo siguiente al de fusión<sup>13</sup>. Las condiciones operacionales para los materiales de blindaje son muy complejas e incluyen bombardeo con partículas, fatiga térmica, irradiación con neutrones, diferentes tipos de choques térmicos, etc. Dentro de este contexto, los materiales compuestos de espinela/W parecen ser prometedores por presentar unas propiedades únicas:

- i) tanto la cerámica como el metal son materiales refractarios, por lo que pueden estar expuestos a temperaturas muy elevadas
- ii) ambos presentan una buena respuesta a la irradiación de neutrones
- iii) la diferencia entre los coeficientes de dilatación lineal es prácticamente despreciable, por lo tanto, el compacto final estará casi libre de tensiones residuales.

Dado que es un sistema completamente nuevo, se ha decidido abordar este sistema desde el nivel micrométrico, para comprender los mecanismos que operan a este nivel y poder, posteriormente, establecer comparaciones con la escala nanométrica.

Durante el desarrollo de esta tesis, dada la imposibilidad de encontrar espinelas nanométricas comerciales que se adecuara a nuestros requerimientos (de elevada pureza) se procedió a realizar la síntesis de nanopartículas de W sobre la espinela refractaria comercial (materia prima de la que se disponía y con la que se han desarrollado los materiales microestructurados que en este capítulo se presentan). Los resultados se exponen en el Anexo1 de esta memoria.

### 3.1.1. LA ESPINELA: ESTRUCTURA Y PROPIEDADES

La espinela es un mineral que puede ser encontrado de forma natural en pequeños depósitos. Se forma por reacción en estado sólido del óxido de magnesio (MgO) y la alúmina ( $Al_2O_3$ ), la cual produce  $MgAl_2O_4$ . Dos cristales sencillos de magnesita y alúmina que están en contacto a través de uno de sus planos, reaccionan para dar lugar a una capa de espinela en la interfase después de un tratamiento térmico adecuado. La fase de espinela se produce por difusión de cationes  $Al^{3+}$  hacia el MgO y cationes  $Mg^{2+}$  hacia la  $Al_2O_3$ , formando una capa de un espesor que sigue una ley de crecimiento parabólico<sup>14</sup>. Este sistema no forma ninguna fase líquida con la magnesita ni con la alúmina por debajo de 1900°C, de manera que se trata de un refractario. En la Figura 3.2 se puede contemplar el correspondiente diagrama de equilibrio de fases<sup>15</sup>.

En el diagrama se puede apreciar que hay un gran área de solución sólida de alúmina y espinela con un máximo de 85 % molar de alúmina y una solución sólida limitada de magnesita y espinela con hasta un 62 % molar de alúmina.

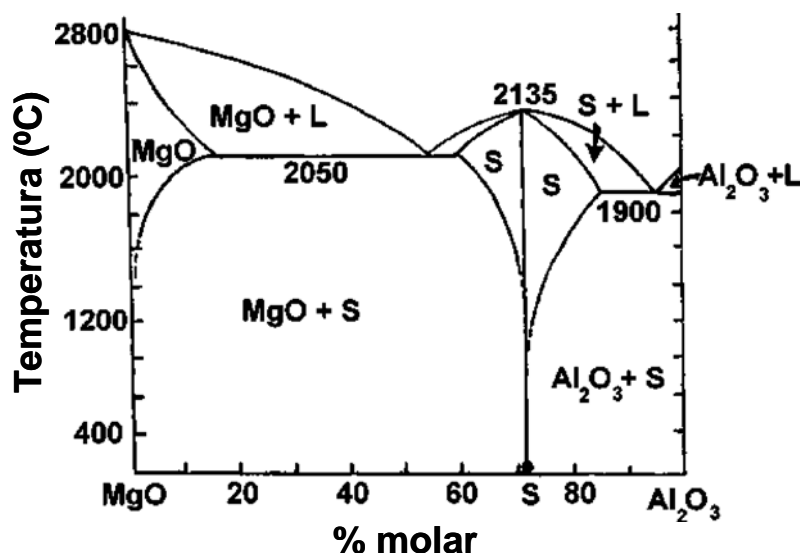
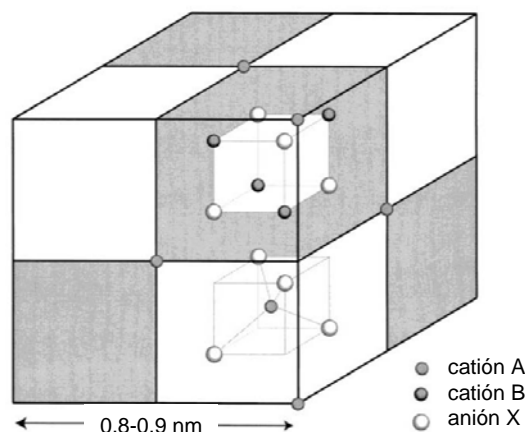


Figura 3.2. Diagrama de fases del sistema  $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ .

La espinela ( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ) tiene una estructura cristalina que muestra semejanzas y diferencias con la magnesia ( $\text{MgO}$ ) y la alúmina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Muchos calcogenuros binarios que poseen la fórmula general  $\text{AB}_2\text{X}_4$  (siendo A y B cationes con estado de oxidación 2+ y 3+, respectivamente); X es un anión (O, S, Se, Te)) cristalizan con la misma estructura que el mineral espinela,  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ , que es el componente parental de este grupo. La estructura cristalina de la mayoría de los compuestos tipo espinela pertenece al grupo espacial  $Fd\bar{3}m$ . La celda unidad primitiva de la espinela es tetraédrica y se presenta en la Figura 3.3. La celda consiste en dos unidades moleculares  $\text{AB}_2\text{X}_4$  y se representa en la figura por dos octantes con las posiciones atómicas indicadas en el diagrama<sup>16</sup>. Cuatro celdas unidad primitivas estructuradas como las que se presentan en la figura, se combinan para formar la celda unidad cúbica convencional de la espinela. Consecuentemente, hay  $Z = 8$  unidades fórmula por cada celda cúbica, presentando cada una 32 aniones y 24 cationes, resultado en un número total de 56 átomos.





**Figura 3.3.** Celdas unidad primitiva tetragonal y la convencional cúbica de la espinela.

El parámetro de red de Bravais de la celda unidad convencional es cúbica centrada en las caras (fcc), la base consiste en dos unidades fórmula. La subred aniónica está ordenada como un empaquetamiento pseudo-cúbico compacto (ccp de “*cubic closed packed*”), aunque algunas espinelas poseen subredes aniónicas ccp casi ideales. La repetición de la celda unidad convencional es el doble que la red del anión (que es un octante de la figura anterior). Como consecuencia, el parámetro de red de la espinela ( $a$ ) es grande. Por ejemplo, en una espinela natural de  $MgAl_2O_4$ ,  $a = 0.80898$  nm.

Existen 96 intersticios entre los aniones de la celdilla unidad cúbica; sin embargo, en los compuestos  $AB_2X_4$ , sólo 24 están ocupados por cationes. De los 64 intersticios tetraédricos que existen entre los aniones, 8 está ocupados por cationes. Los 16 cationes restantes ocupan la mitad de los 32 intersticios octaédricos. Los cationes coordinados tetraédricamente forman una subred cúbica tipo diamante con una unidad que se repite igual al parámetro de red. La periodicidad asociada a la subred de los cationes coordinados octaédricamente, es también igual a  $a$ .

Por tanto, la  $MgO$  y la  $MgAl_2O_4$ , tienen empaquetamientos cúbicos compactos de iones de oxígeno en contraste con la  $Al_2O_3$  que tiene un empaquetamiento hexagonal compacto de oxígeno. Los iones  $Al^{3+}$  ocupan sitios octaédricos en la  $Al_2O_3$  y la espinela, mientras que los iones  $Mg^{2+}$  son octaédricos en la  $MgO$ , pero tetraédricos en la espinela.

En la siguiente tabla<sup>17</sup> se representan algunas de las propiedades más significativas de la  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ . Las propiedades varían en función del contenido de alúmina y magnesia que tenga la espinela.

**Tabla 3.1.** Propiedades físicas y mecánicas de la  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ .

Propiedad	Valor
Color	blanco
Temperatura de fusión (°C)	2135 °C
Densidad ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	3.0-3.4
Modulo de Young (GPa)	200 - 275
Módulo de Rigidez (GPa)	75 - 100
Dureza Vickers (GPa)	14.5 – 17.4
Resistencia a la flexión a 25 °C (MPa)	80 - 200
Tenacidad ( $\text{MPa m}^{1/2}$ )	1.4 - 3

## 3.2. OBTENCIÓN DE LOS MATERIALES COMPUESTOS DE $\text{MgAl}_2\text{O}_4/\text{W}$

### 3.2.1. CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES DE PARTIDA

Como materiales de partida se utilizaron polvos comerciales de  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  refractaria y de wolframio metálico.

#### A) ANÁLISIS QUÍMICO

En las siguientes tablas se exponen los análisis químicos, proporcionados por sus respectivas casas comerciales, de los polvos comerciales empleados para la síntesis del material.

**Tabla 3.2.** Análisis químico del polvo de  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ .

<b><math>\text{MgAl}_2\text{O}_4</math> AR78 (ALCOA INDUSTRIAL CHEMICALS, Alemania)</b>				
<b>Composición (% peso)</b>				
$\text{Al}_2\text{O}_3$	MgO	$\text{SiO}_2$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	CaO
77.1	22.52	0.05	0.08	0.25

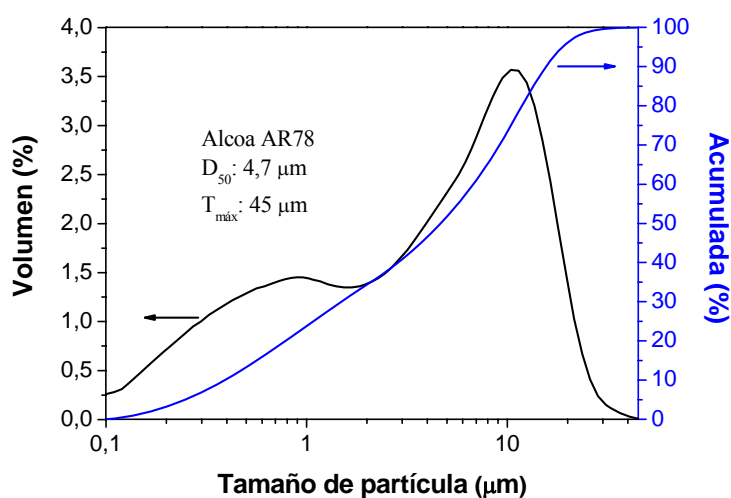
El nombre comercial de esta espinela AR78 viene dado por su contenido en alúmina (aproximadamente un 78 % en peso).

**Tabla 3.3.** Análisis químico del polvo de wolframio.

<b>W pureza &gt; 99,95 % (GOODFELLOW, U.K.)</b>							
<b>Impurezas (ppm)</b>							
Al	Cr	Co	Cu	Fe	Mo	Ni	K
< 30	< 30	< 30	< 20	< 100	< 200	< 50	< 20

## B) DISTRIBUCIÓN DEL TAMAÑO DE PARTÍCULA

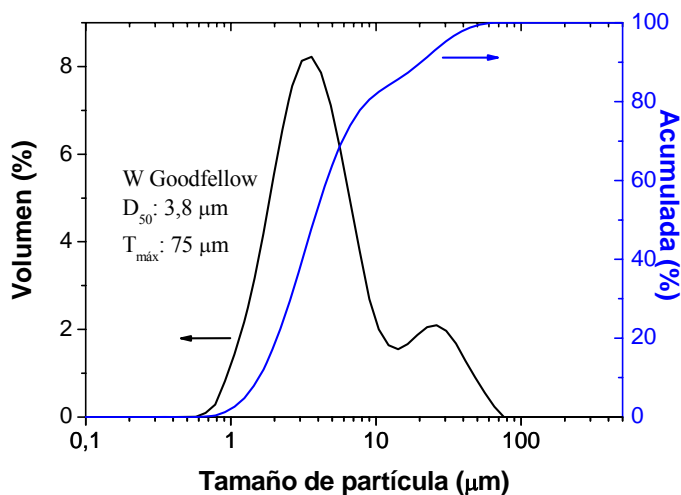
A la espinela comercial se le ha hecho un análisis granulométrico para determinar su distribución y tamaño de partícula. En la siguiente figura que recogen los resultados obtenidos con un analizador COULTER.



**Figura 3.4.** Distribución de tamaño de partícula de los polvos de partida de espinela comerciales empleados.

Este tamaño de partícula inicial es demasiado grande. Presenta una distribución de tamaños bimodal con dos poblaciones, una de tamaño medio en torno a 1  $\mu m$  y otra que ronda las 10  $\mu m$  ( $d_{50} \approx 4.7 \mu m$  de media global), por lo que se procederá a reducir, mediante una molienda por atrición, la población de mayor tamaño.

En la Figura 3.5 se muestran los resultados del análisis granulométrico hecho al polvo comercial de W.



**Figura 3.5.** Distribución de tamaño de partícula del polvo de W comercial de partida.

En este caso, se presenta de nuevo una distribución de tamaños bimodal. Existe una primera población con un tamaño medio en torno a las 2  $\mu\text{m}$ , y una segunda (más reducida) cuyo tamaño medio ronda las 30  $\mu\text{m}$ . En cómputo global, el tamaño medio de las partículas es de 3.8  $\mu\text{m}$ .

### C) DIFRACCIÓN DE RAYOS X

En la Figura 3.6 se muestran los difractogramas de rayos X obtenidos para (a) el polvo de espinela comercial y (b) el polvo comercial de wolframio. Por la posición e intensidad de los picos que se observan en la Figura 3.6, se ha comprobado que tanto el polvo cerámico como el metálico empleados se corresponden con espinela y wolframio, respectivamente, ya que los difractogramas registrados se ajustan con los números de ficha ICDD (Base de datos del “*International Centre for Diffraction Data*”): 86-2258 para la espinela y 04-0806 para el wolframio.

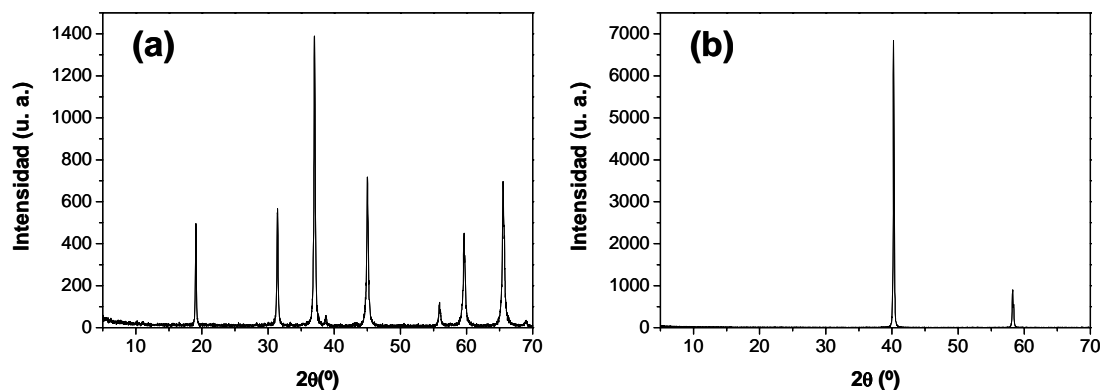


Figura 3.6. Difractogramas de RX de (a)  $MgAl_2O_4$  y (b)  $W$ .

### 3.2.2. PROCESAMIENTO Y CARACTERIZACIÓN DEL POLVO

La forma de procesamiento elegida para este sistema ha sido la vía húmeda convencional que se ha empleado con éxito en otros sistemas cerámica/metal como mullita/molibdeno<sup>18</sup>, circonia/acero<sup>19</sup> y circonia/níquel<sup>20</sup>.

El polvo comercial de espinela rica en alúmina inicialmente se molió por atrición en agua destilada con bolas de circonia durante 3 horas para disminuir su tamaño medio de partícula hasta, aproximadamente,  $1.5\ \mu m$  (ver Figura 3.7). Posteriormente, el polvo se calcinó a  $600^\circ C$  durante 1 hora para quemar los posibles residuos orgánicos y se tamizó por  $100\ \mu m$ .

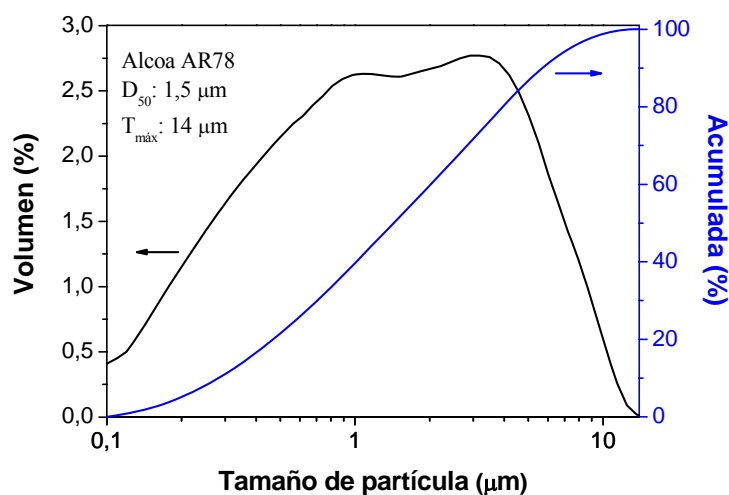


Figura 3.7. Distribución de tamaño de partícula del polvo de espinela comercial molido.

Se prepararon suspensiones de espinela con concentraciones en wolframio del 7, 10, 14 y 22 % en volumen, utilizando agua destilada como medio líquido. De ahora en adelante, las muestras se denominarán AR78-7W, AR78-10W, AR78-14W y AR78-22W (de acuerdo con su contenido en W). El contenido en sólidos de la suspensión se fijó en un 75 % en peso y se añadió un 1 % en peso (referido a la cantidad total de sólidos) de un polielectrolito aniónico (Dolapix PC-33) que actúa a modo de defloculante. El catión presente en este polielectrolito es el  $\text{NH}_4^+$ , lo cual presenta una ventaja ya que el defloculante puede ser eliminado íntegramente con un tratamiento térmico adecuado. El efecto estabilizador del polielectrolito se basa en la repulsión electrostática producida por la carga negativa de los aniones poliméricos adsorbidos sobre la superficie de las partículas. También se da la presencia de efectos estéricos debido a los grupos  $-\text{CH}_3$ . Los cationes ejercerán un efecto relativamente débil sobre la doble capa eléctrica ya que su densidad de carga (relación carga/radio) es baja.

Estas mezclas se homogeneizaron con bolas de zircona en contenedores de polietileno a 100 r.p.m. durante 24 horas y posteriormente se secaron en estufa a  $90^\circ\text{C}$ . El polvo resultante se desaglomeró en un mortero de ágata y se tamizó  $<100\ \mu\text{m}$ .

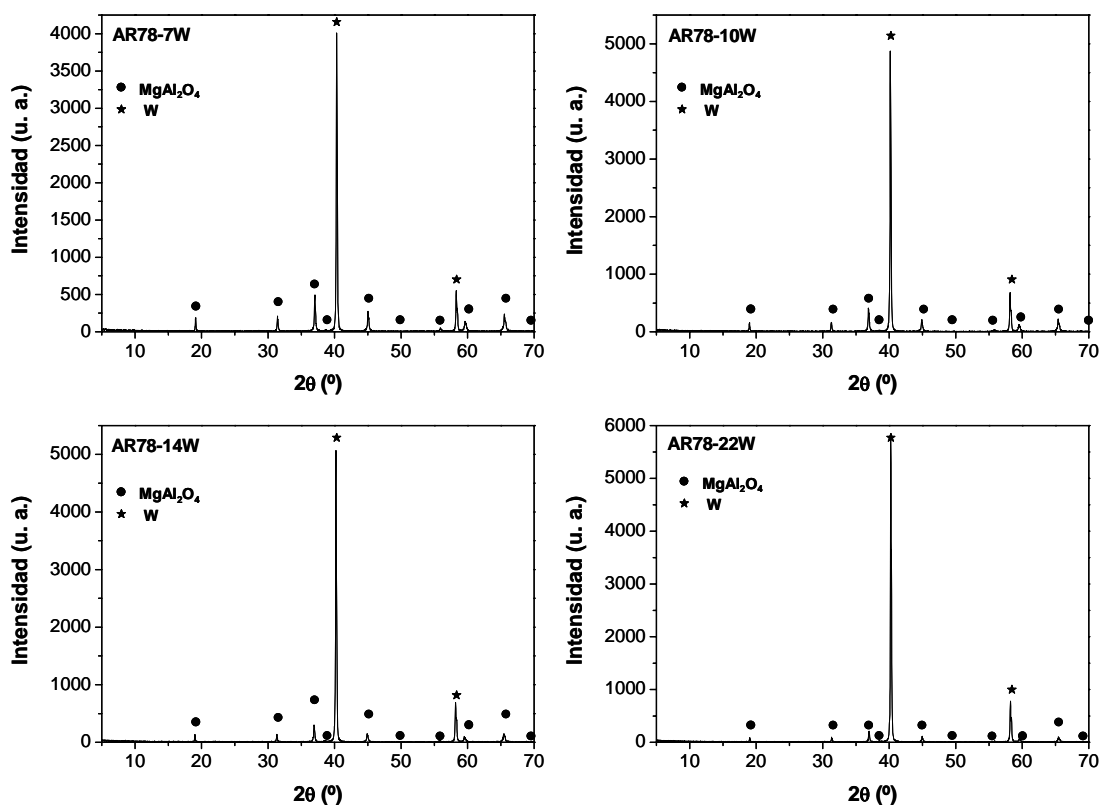
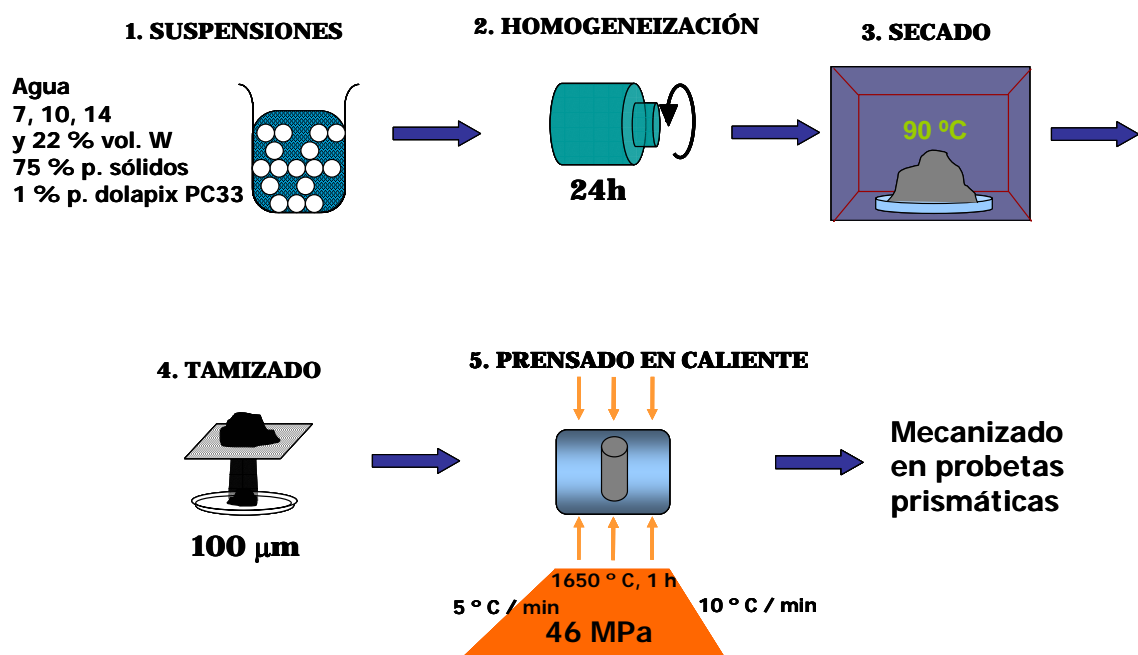


Figura 3.8. Difractogramas del polvo compuesto de espinela-W de distintas composiciones.

### 3.2.3. SINTERIZACIÓN

El método elegido para la sinterización de estos materiales ha sido el prensado en caliente en una camisa de grafito de 50 mm de diámetro en atmósfera de Ar a 1650°C aplicando una presión de 46 MPa durante 1 hora, evitando cualquier tipo de contacto con el oxígeno. Las rampas de calentamiento y enfriamiento se fijaron en 5°C/min y 10°C/min, respectivamente. La atmósfera de argón, junto con el molde de grafito donde se compacta el polvo, crean un ambiente lo suficientemente reductor como para que no se observe la formación de óxidos de wolframio durante el proceso. Las dimensiones de las probetas obtenidas fueron de 50 mm de diámetro y 8 mm de altura. Se prensaron discos de espinela monolítica como control.

En la Figura 3.9 se muestra el esquema general del procesamiento de estos materiales desde la preparación de las suspensiones de partida hasta la obtención de los discos densos finales obtenidos tras la sinterización, y su mecanizado posterior para la evaluación de las propiedades mecánicas.



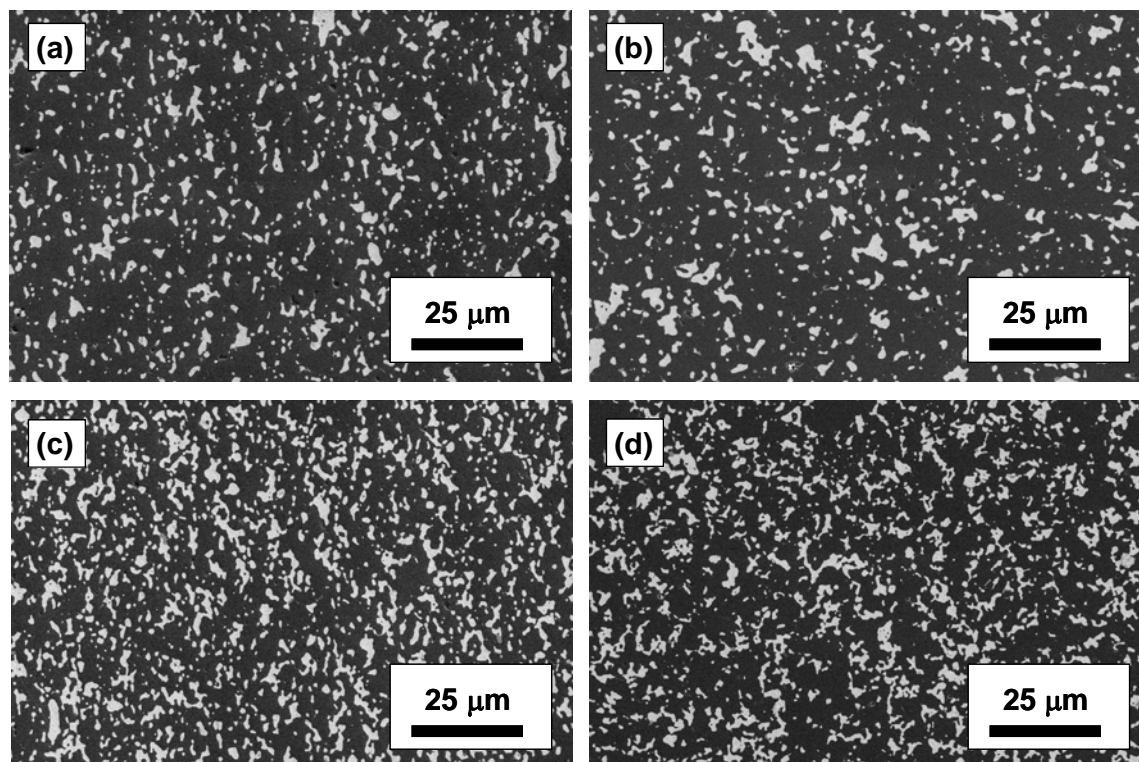
**Figura 3.9.** Esquema general del procesamiento de los materiales compuestos de  $MgAl_2O_4/W$ .

Se midieron las densidades de todos los materiales mediante el método de Arquímedes en agua. Todas resultaron ser > 99 % de la densidad teórica.

### 3.3. CARACTERIZACIÓN MICROSCÓPICA DE LOS COMPACTOS OBTENIDOS

#### 3.3.1. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (MEB)

En las micrografías de la Figura 3.10 se observa la microestructura de las muestras sinterizadas y pulidas a  $1\text{ }\mu\text{m}$ , de espinela con un 14 % (a), (c) y un 22 % (b), (d) en volumen de W. Las zonas más oscuras y más claras se corresponden con granos de espinela y de wolframio, respectivamente. En todos los compuestos se ha visto que las partículas metálicas se encuentran uniformemente distribuidas en la matriz y no se ha observado una porosidad significativa, de acuerdo con las medidas de densidad realizadas.



**Figura 3.10.** Micrografías de MEB de las superficies pulidas a  $1\text{ }\mu\text{m}$  correspondientes a los compuestos de espinela-W con un contenido metálico de 14 % vol. (a) y (b) y 22 % vol. (c) y (d) de la sección paralela (a) y (c) y de la perpendicular (b) y (d) a la dirección de prensado.

Se puede observar que hay una diferencia en el tamaño de grano del wolframio y su distribución en los materiales con diferentes composiciones y en función de la



orientación de la sección estudiada. En las micrografías con menor contenido metálico se ha podido observar la presencia de un mayor número de granos de W de pequeño tamaño y con formas redondeadas mientras que, a medida que el contenido de W aumenta en el material, comienzan a abundar los agregados metálicos con formas irregulares y mayores en tamaño que los granos redondeados aún presentes, cada vez en menor número. El prensado ha inducido un factor de forma, una textura, en las partículas metálicas, presentan formas más estrechas y alargadas en la sección paralela a la dirección de prensado para cualquier contenido metálico. Estas partículas metálicas de mayor tamaño serán las que determinen las propiedades mecánicas medidas.

No se aprecia la existencia de microgrietas y por medio de análisis de EDX tampoco se ha detectado la presencia de ningún óxido de wolframio.

#### 3.3.1.1. Determinación del tamaño de partícula

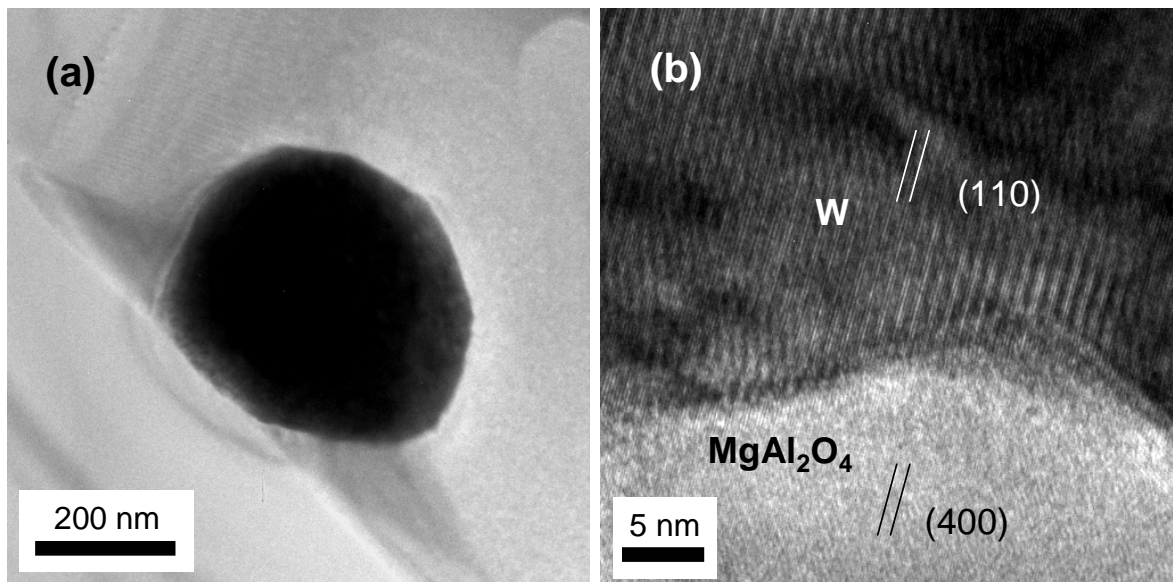
A partir del estudio de varias micrografías de MEB para las composiciones del 0, 14 y 22 % vol. de W se puede concluir que, la espinela monolítica (AR78) tiene un  $d_{50} \approx 4.8 \pm 2.1 \mu m$ . En los materiales compuestos, la espinela presenta un  $d_{50} \approx 3.3 \pm 1.6 \mu m$  para el caso del 14 % vol. de fase metálica y  $d_{50} \approx 3.5 \pm 1.4 \mu m$  para el del 22 % vol., partiendo de la misma espinela molida ( $d_{50} = 1.5 \mu m$ ). Bajo las mismas condiciones de sinterización, se observó que el tamaño de grano de la espinela en los materiales compuestos (con 14 y 22 % vol. W) resultó ser menor que en la cerámica monolítica. Este hecho sugiere que la presencia del W, a partir de cierta fracción volumétrica, inhibe el crecimiento de grano de la matriz durante la sinterización.

#### 3.3.2. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN (MET)

A través del estudio por MET, se observó que existe una excelente unión en la interfase cerámica/metal. En la Figura 3.11 se muestran las micrografías para el material compuesto sinterizado AR78-7W.

En este caso las partículas negras se corresponden con en W, mientras que, las más claras pertenecen a la cerámica. Se puede apreciar cómo las interfases son limpias (no se han detectado fases intermedias), se da la presencia de interfases rectas y también de “escalones” surgidos al acomodarse los planos cristalográficos a interfases curvas.

Este tipo de ajustes entre planos se ha apreciado en otros sistemas como, por ejemplo, 3Y-TZP/Ni<sup>21</sup>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Ni<sup>22</sup>.



**Figura 3.11.** Micrografías de MET de alta resolución correspondientes al compuesto AR78-7W sinterizado por prensado en caliente. Se pueden observar las interfases en (b) entre la espinela y el wolframio.

A priori, estas interfases parecen ser excelentes, se da una total continuidad entre los planos (110) del W y (400) de la MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Las dislocaciones que se pueden observar en la Figura 3.11 (b) en el wolframio pueden ser debidas a la acomodación de los espacios interplanares, ya que el espaciado del plano (110)<sub>W</sub> es 2.238 Å y (400)<sub>MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub></sub> es de 2.0221 Å.

El trabajo de separación (“*work of separation*”) para esta interfase no ha sido calculado hasta la fecha. Dado el excelente acoplamiento observado por MET de alta resolución, sería muy conveniente realizar la correspondiente determinación teórica mediante cálculos “*ab initio*” en un futuro.

### 3.4. PROPIEDADES MECÁNICAS

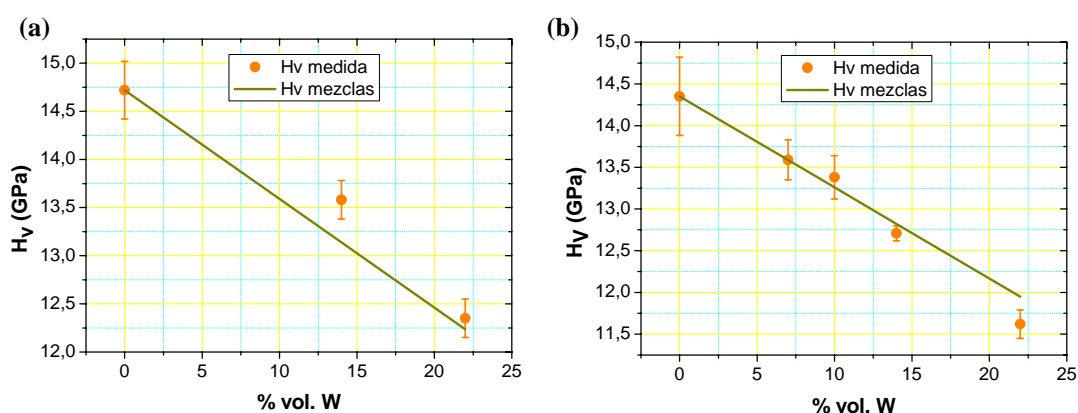
Se han determinado las propiedades mecánicas más características (dureza, módulo de Young y resistencia mecánica) para los compuestos de espinela-W con un contenido intermedio (14 % vol.) y el más alto (22 % vol.) en wolframio, además de la

espinela monolítica. Se ha hecho un estudio en profundidad sobre la tenacidad, determinando para ello la tolerancia a los defectos y, posteriormente, el comportamiento tipo curva- $R$  por el método de indentación-flexión para estos mismos materiales.

Se expondrán los resultados obtenidos acerca del crecimiento subcrítico de grietas para todas las composiciones (diagramas V-K obtenidos mediante doble torsión) así como la curva- $R$  por doble torsión del compuesto con mayor contenido metálico, determinando, de este modo, la magnitud del reforzamiento que ejerce el metal para esta composición (22 % vol.).

### 3.4.1. DUREZA VICKERS

Se ha medido la dureza Vickers para la espinela monolítica y los compactos AR78-W, con cargas de 9.8 N (1 kg) y tiempos de indentación de 10 segundos. Los datos de dureza, correspondientes a las secciones paralela y perpendicular a la dirección de prensado, se exponen en la Figura 3.12.



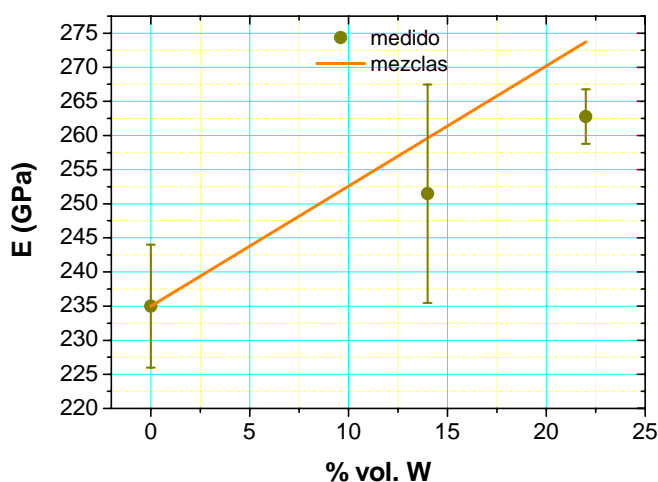
**Figura 3.12.** Dureza Vickers de los materiales de espinela/ $W$  medidas en la (a) sección paralela y (b) sección perpendicular a la dirección del prensado.

Como se ha podido apreciar en la Figura 3.10, el prensado induce una cierta textura sobre las partículas y agregados metálicos. Así, en la cara perpendicular al prensado es más común el encontrar mayor número de agregados metálicos de mayor tamaño, de ahí que presenten valores de dureza algo inferiores que cuando se miden en la cara paralela. Como se puede ver en la Figura 3.12, en ambos casos la dureza se ajusta bastante bien a los valores que predice la regla de las mezclas teniendo en cuenta

la dureza de la espinela y del wolframio por separado. La dureza de los compactos disminuye con el contenido en metal, lo cual es lógico si se tiene en cuenta que la dureza de éste es menor que la de la cerámica.

### 3.4.2. MÓDULO DE YOUNG

Se ha determinado el módulo elástico para tres de los materiales por el método de flexión en 3 puntos. Para ello, se han mecanizado barras prismáticas de 4 mm de ancho x 2 mm de alto de los discos obtenidos tras el prensado en caliente.



**Figura 3.13.** Módulo de Young medido para los distintos materiales por el método de flexión en 3 puntos y su comparación con la regla de las mezclas.

Los valores de módulo elástico medidos para la espinela monolítica están de acuerdo con los datos recogidos en la bibliografía<sup>23</sup> (ver Tabla 3.1). Se puede observar cómo el modulo elástico para los materiales compuestos aumenta con el contenido en wolframio, lo cual no resulta extraño si se tiene en cuenta que este valor para el metal es de 411 GPa.

### 3.4.3. RESISTENCIA MECÁNICA

Los resultados de los módulos de rotura, medidos mediante flexión en 3 puntos, para los materiales estudiados se muestran en la Tabla 3.4.

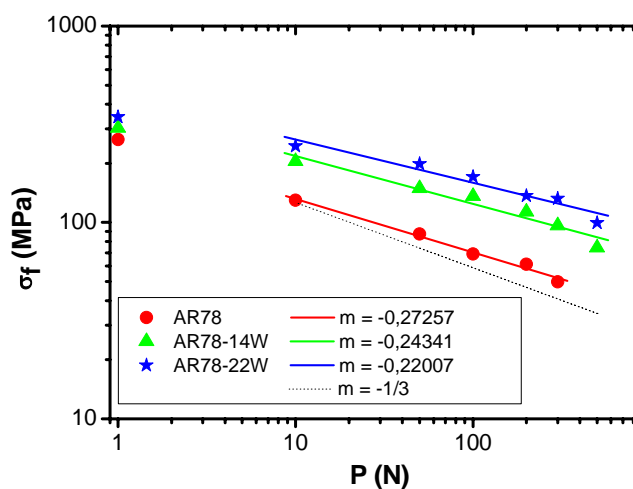
La resistencia a la flexión de los compuestos de espinela-W aumenta con el contenido metálico hasta en, aproximadamente, un 30 %. Este hecho se puede explicar por un aumento paralelo en la tenacidad (que se expondrá con posterioridad), un tamaño de defectos críticos similares y bajas tensiones residuales, ya que no hay diferencia significativa en los coeficientes de dilatación lineal de ambas fases.

**Tabla 3.4.** Módulos de rotura de los materiales compuestos de  $MgAl_2O_4/W$ .

Composición (% vol. W)	Tensión de rotura ( $\sigma_f$ )(MPa)
0	$264 \pm 18$
14	$302 \pm 27$
22	$344 \pm 19$

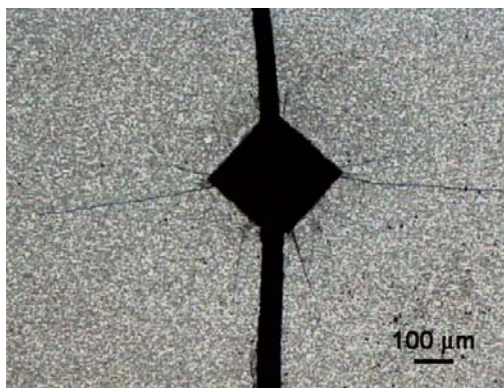
#### 3.4.4. TOLERANCIA A LOS DEFECTOS

En la Figura 3.14 se muestra la resistencia a la flexión en función de la carga de indentación para la espinela monolítica y para los materiales compuestos de espinela/wolframio. A modo de referencia, se ha representado también la asíntota  $P^{-1/3}$ , que corresponde a la respuesta de un material frágil de tenacidad constante (sin comportamiento de curva- $R$ ). Todo material que presente una pendiente menor que dicha asíntota, en principio, será un material tolerante a los defectos y se podrá esperar que presente un comportamiento tipo curva- $R$ .



**Figura 3.14.** Resistencia a la flexión frente a la carga de indentación para los distintos materiales. Los datos de indentación-flexión para la respuesta de  $P^{-1/3}$  vienen dados por la línea punteada.

Los módulos de rotura para los defectos intrínsecos naturales de las diferentes composiciones se han representado arbitrariamente a  $P = 1$  N. Se ha puesto especial cuidado en asegurarse que la indentación actuaba como fuente de defecto crítico para todos los datos recogidos. En la Figura 3.15 se muestra una de las probetas ensayadas rota por el efecto inducido por la indentación.



**Figura 3.15.** Fotografía de microscopía óptica de una probeta de AR78-22W tras ser ensayada después de haberle inducido un defecto por medio de una indentación de 500 N. Se puede ver que la probeta se ha roto por el defecto provocado.

Los puntos representados para cada material en la Figura 3.14 se han ajustado linealmente. En el gráfico se muestra que las pendientes para la espinela monolítica (AR78) y para los compuestos de espinela/wolframio (AR78-14W y AR78-22W) son 0.27, 0.24 y 0.22, respectivamente. Ya que las pendientes para los materiales compuestos de espinela/wolframio son menores de  $1/3$ , cabe esperar un comportamiento tipo curva-R. El compuesto AR78-22W presenta una mayor resistencia a la propagación de grieta y, por tanto, mayor tolerancia a los defectos que el compuesto de menor contenido en wolframio y que la espinela monolítica.

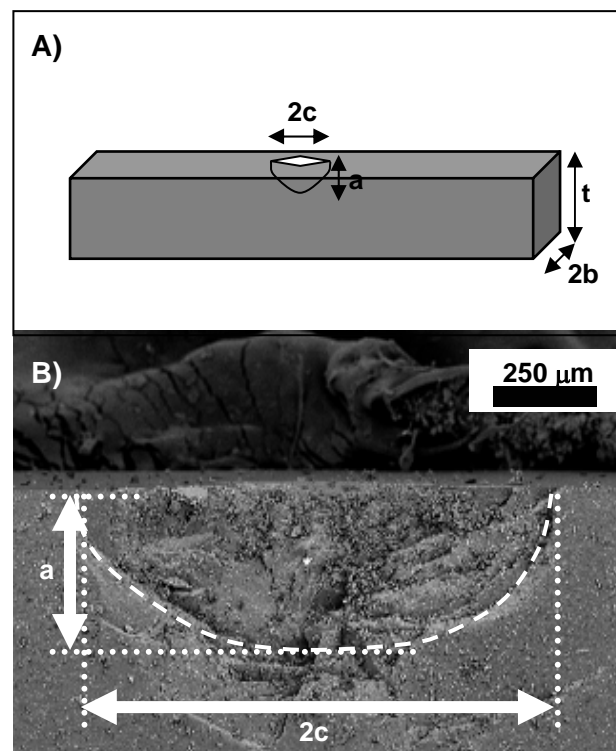
#### **3.4.5. TENACIDAD: ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO TIPO CURVA-R POR MEDIO DEL ENSAYO DE INDENTACIÓN-FLEXIÓN**

Las medidas de  $\sigma_f$  frente a  $P$  se utilizaron para deconvolucionar los puntos de la curva-R, de acuerdo con el análisis explicado en el Capítulo 2 desarrollado por Braun *et al.*<sup>23</sup>. El único parámetro desconocido para desarrollar dichas curvas es  $\psi$ . En el caso de la espinela de aluminio y magnesio no se ha encontrado dicho valor en la bibliografía,

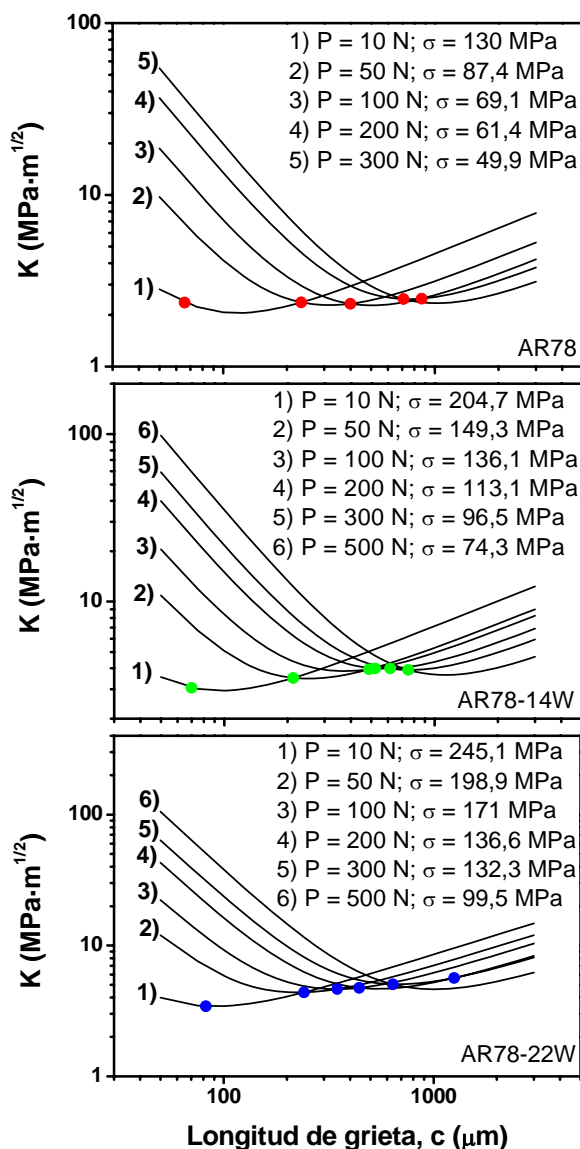
pero puede ser estimado cuando se conoce la geometría de la sección transversal de la indentación en el material (semielíptica, en nuestro caso) de acuerdo con un estudio desarrollado por Raju y Newman<sup>24</sup>.

En la Figura 3.16 se muestra un esquema de una probeta indentada y una imagen de microscopía electrónica de barrido de la sección transversal de una indentación de 500 N, sin ninguna aplicación de carga posterior a su generación, en una probeta de espinela de aluminio y magnesio. En la figura vienen señalados los parámetros geométricos que se han de tener en cuenta para el cálculo de  $\psi$ . Considerando que la relación  $(a/c)$  es aproximadamente 0.6 y  $(a/t)$  toma un valor de 0.2, el valor de  $\psi$  según Raju y Newman<sup>24</sup> oscilaría entre 0.916 y 1.110, aumentando de valor a la vez que se aumenta el ángulo (o bien la carga) de la indentación.

Ya que la geometría representada en la figura ha sido generada a una carga de indentación elevada, si se toma un valor medio de  $\psi$  de 1.1, se puede considerar que es lo suficientemente aceptable para realizar todos los cálculos con errores prácticamente despreciables.



**Figura 3.16.** A) esquema de una indentación realizada sobre una probeta prismática. B) Micrografía MEB de la fractura causada por una indentación hecha con una carga de 500 N.



**Figura 3.17.** Curvas-R para la espinela monolítica y los materiales compuestos de espinela/wolframio estudiados. Las curvas aquí representadas son las representaciones de  $K_I$  frente a la longitud de grieta calculadas a partir de la ecuación (2.11) para una carga de indentación en particular y la tensión de rotura correspondiente indicada en el gráfico. Los puntos dibujados se corresponden con los puntos tangentes calculados por la expresión de Hsueh y Becher (ecuación (2.14)).

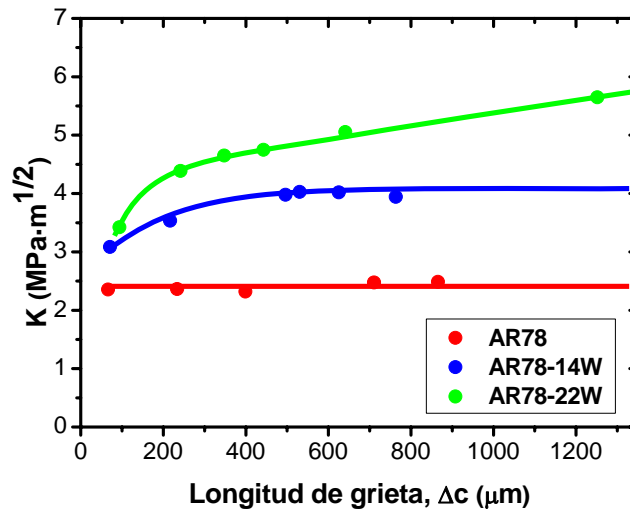
En la Figura 3.17. se representa la tenacidad como una función de la longitud de grieta para cada par  $(P, \sigma_f)$  para la espinela monolítica y los materiales compuestos de



espinela/wolframio evaluados en la sección paralela a la dirección de prensado. Para generar dichas representaciones se han usado los valores apropiados de módulo de Young y dureza (recogidos en los apartados anteriores) y un valor de la constante geométrica  $\xi = 0.016$  calibrado por Anstis *et al.*<sup>25</sup> (ecuación (2.11)). La secuencia de puntos que definen la curva- $R$  fue generada a partir de la relación desarrollada por Hsueh y Becher<sup>26</sup> (ecuación (2.14)):

$$C_m = \left[ \frac{\chi}{\psi} \right]^{1/2} \left( \frac{d\sigma_m}{dP} \right)^{-1/2} \quad (3.1)$$

En la Figura 3.18 se comparan las curvas- $R$  de los dos compuestos con el comportamiento de la espinela monolítica. Estos resultados experimentales obtenidos mediante el método de indentación-flexión muestran que los compuestos de espinela/wolframio desarrollan una resistencia a la propagación de grieta.

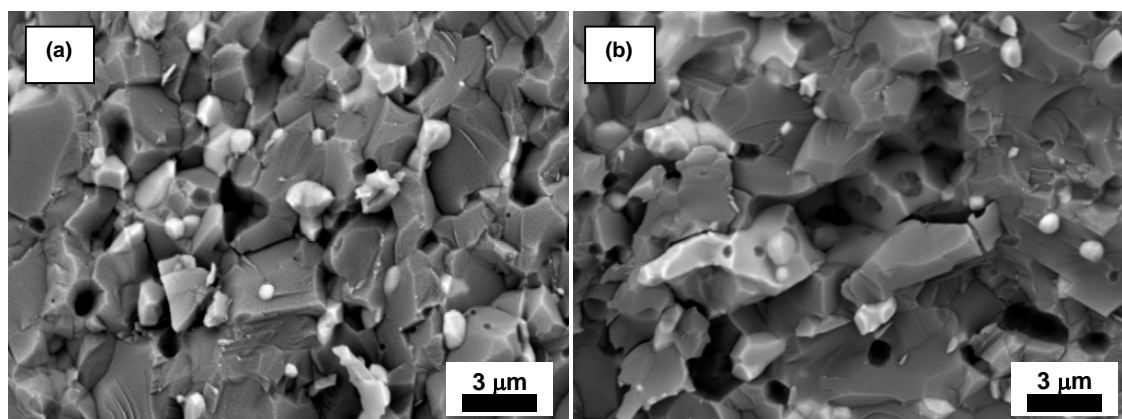


**Figura 3.18.** Comparación de las curvas- $R$  medidas para la espinela monolítica y los materiales compuestos de espinela/wolframio.

Por tanto, según se deduce de las curvas  $K - \Delta C$ , se puede establecer que en el caso del material AR78-22W, el valor de la tenacidad inicial es de, aproximadamente  $3.5 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$  y aumenta hasta alcanzar el valor de  $5.6 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ . Se ve un

comportamiento claro de tipo curva-*R*, es decir, el material se hace resistente a la propagación de grieta debido al mecanismo de puenteo de grieta asociado a la zona de procesos de la misma. En el caso del material compuesto AR78-14W, el valor de la tenacidad inicial es de, aproximadamente,  $3 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$  y llega a alcanzar un máximo saturado de  $4 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$  ( $K_{ss}$ ) para una longitud de grieta de aproximadamente unas 400 micras, se presenta un ligero comportamiento tipo curva-*R*. Por otro lado, en el caso de la espinela monolítica (AR78) se ha visto que el material no es resistente a la propagación de grietas mostrando un comportamiento frágil, por tanto, lo que se observa es un valor constante de la tenacidad con la longitud de grieta característico de materiales de este tipo.

La resistencia a la propagación de grieta y, por lo tanto, la tolerancia a los defectos, en el caso del material compuesto AR78-22W son más notables que en el caso del compuesto AR78-14W ya que el número de partículas metálicas efectivas que se ven involucradas en el puenteo de grieta es mayor, aumentando así la tenacidad de estos materiales compuestos. Esto se explica por el mayor contenido metálico en dicho compuesto, así tendrá más tendencia el wolframio a aglomerarse dando lugar a partículas metálicas de mayor tamaño y, por tanto, más efectivas en el reforzamiento.



**Figura 3.19.** Micrografías de microscopía electrónica de barrido de las superficies de fractura de los materiales compuestos correspondientes a (a) AR78-14W y (b) AR78-22W.

Después de analizar las superficies de fractura para ambos materiales compuestos (Figura 3.19.), se muestra que sólo las partículas metálicas grandes (y con formas irregulares) sufren una deformación plástica (estrechamiento o “*necking*”) al ir

avanzando la grietas. Por otro lado, las partículas de wolframio pequeñas y redondeadas ( $< 2 \mu m$ ) sufren una fractura intergranular. Las grietas avanzan a lo largo de la interfase cerámica/metal y se puede observar el arranque final del grano.

El incremento en el valor de la tenacidad para estos materiales compuestos se puede explicar por la deformación elasto-plástica que sufren las partículas metálicas de mayor tamaño (con formas irregulares y de un tamaño  $> 2 \mu m$ ) al hacer de ligamento entre los labios las grietas a su avance. En la Figura 3.20 se muestra un detalle de un grano metálico deformado tras el paso de la grieta.



**Figura 3.20.** Micrografía de MEB que muestra la deformación sufrida por un grano de W al hacer de ligamento al paso de la grieta en el compuesto AR78-14W.

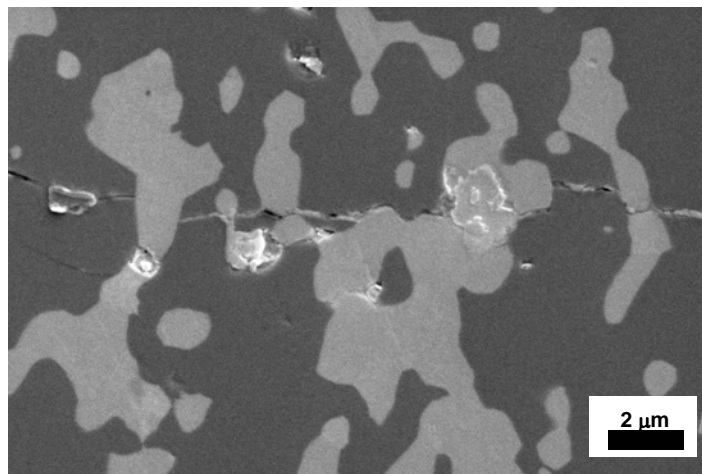
En la Figura 3.21 se muestra que, una vez que la grieta ha alcanzado la interfase cerámica/metal (debido a la diferencia existente entre la partícula metálica dúctil y la matriz cerámica frágil) el frente de grieta se encuentra localmente despuntado y sus segmentos se ven forzados a rodear la partícula metálica, por lo tanto se produce el puenteo a lo largo de la grieta.

Este mecanismo de reforzamiento requiere:

- i) un fuerte enlace cerámica-metal
- ii) alta plasticidad de las partículas metálicas.

Por tanto, la propiedad mecánica que más se ve afectada en este tipo de material es la tenacidad, debido al apantallamiento que sufre la grieta a medida que se deforman plásticamente las partículas metálicas que se encuentran en su camino. Esta mejora de

las propiedades mecánicas depende, en gran medida, de la interfase, así como del nivel y naturaleza de las tensiones residuales generadas por los diferentes coeficientes de expansión térmica de la matriz cerámica y del metal utilizados. Para que se produzca el fenómeno de anclaje, las partículas metálicas deben estar fuertemente unidas a la matriz frágil. Una fuerte unión entre la partícula metálica y la matriz cerámica promueve la deformación plástica de la primera, dando como resultado un aumento de tenacidad del compacto. Por el contrario, si las inclusiones metálicas están débilmente unidas a la matriz, la grieta se propagará a lo largo de la interfase, y la contribución de la ductilidad al incremento de tenacidad será despreciable. Este tipo de materiales presenta una mayor tolerancia a los defectos, lo que los hace más fiables en condiciones de servicio que las cerámicas monolíticas.



**Figura 3.21.** Micrografía de MEB que muestra el mecanismo de reforzamiento por puenteo de grieta. Ligamentos de wolframio dificultan el avance de la grieta, como se puede observar en el material compuesto AR78-22W.

Un comportamiento similar se ha observado también en los materiales compuestos de mullita/molibdeno estudiados por Bartolomé et al.<sup>18</sup>

#### 3.4.6. ESTUDIO DEL FACTOR DE INTENSIDAD DE TENSIONES: ENSAYO DE DOBLE TORSIÓN

A la vista de los resultados obtenidos, se decidió estudiar el crecimiento subcrítico de grietas mediante el método de doble torsión, abarcando un intervalo de

composición más amplio (0, 7, 10, 14 y 22 % vol. W). En esta ocasión, por causas del mecanizado de los discos sinterizados, el avance de las grietas se evaluó en la sección perpendicular a la dirección de prensado (y no en la paralela como fue en el caso del ensayo de indentación-flexión).

El factor crítico de intensidad de tensiones,  $K_{IC}$ , es una medida de la resistencia del material a la propagación de las grietas y se relaciona con la resistencia,  $\sigma_c$ , mediante la ecuación de fractura de Griffith:

$$\sigma_c = \frac{K_{IC}}{Y\sqrt{a}} \quad (3.2)$$

donde  $a$  es la longitud de la grieta o de cualquier defecto preexistente e  $Y$  es el factor geométrico relacionado con la grieta.

El aumento de tenacidad se puede lograr desarrollando materiales compuestos (como se acaba de ver que ocurre con estos materiales en el apartado anterior). Para este tipo de materiales la tenacidad también se puede expresar como

$$K_{IC} = K_0 + \Delta K_C \quad (3.3)$$

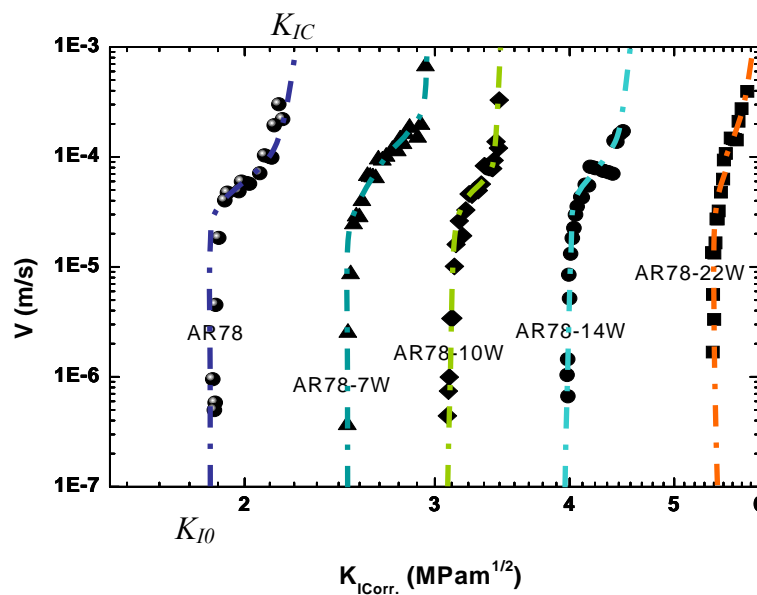
donde  $K_0$  es la tenacidad de la matriz y  $\Delta K_C$  se corresponde con el aumento de tenacidad que puede venir inducido por diferentes mecanismos de reforzamiento. Dado que se ha comprobado que en estos materiales existe un mecanismo de reforzamiento por ligamentos resistentes (o puenteo de grieta), desde el punto de vista de sus posibles aplicaciones, un parámetro importante a determinar es el  $K_{I0}$ , y para ello se requiere llevar a cabo ensayos de relajación por doble torsión.

La tenacidad,  $K_{IC}$ , es el parámetro que se suele emplear en el diseño y en la selección de materiales para determinadas aplicaciones, por lo que es muy importante el poder determinar el momento en el que se presenta la rotura catastrófica del material (se corresponde con  $K_{IC}$ ). Pero hay muchas otras aplicaciones en las que tiene gran relevancia el conocer el valor de  $K_{I0}$ , que corresponde al valor del factor de intensidad

de tensiones ( $K_I$ ) que permite el crecimiento subcrítico o crecimiento lento de las grietas, es decir, nos determina el umbral de inicio de propagación de las grietas.

### 3.4.6.1. Diagramas $V$ - $K$

Se han realizado ensayos de crecimiento subcrítico de grietas para los materiales compuestos de espinela-W en atmósfera de aire. En la siguiente figura se muestran los resultados obtenidos.



**Figura 3.22.** Curvas  $V$ - $K$  para los distintos materiales compuestos estudiados de espinela-W.

En las curvas se pueden observar las 3 regiones de la propagación de grieta. En el caso de la espinela monolítica, la velocidad de propagación es muy sensible al factor de intensidad de tensiones  $K_I$  por debajo de  $4 \cdot 10^{-5}$  m/s (se correspondería con la región I). Para velocidades de grieta más altas que este valor, la dependencia de  $K_I$  se vuelve moderada (región II). Este plató se ha venido relacionando con el crecimiento de grieta limitado por la velocidad de transporte de moléculas de agua hacia la punta de la grieta mientras avanza<sup>27</sup>. A velocidades por encima de  $10^{-4}$  m/s, termina el plató y se puede observar una fractura rápida en ausencia de interacción de las moléculas de agua en la punta de grieta (región III). La tenacidad,  $K_{IC}$ , que se define como el factor de intensidad de tensiones que conlleva a una fractura rápida (rotura catastrófica del

material), normalmente a velocidades superiores a  $10^{-4}$  m/s, se puede determinar de la figura anterior.

En la Figura 3.22 se observa cómo el wolframio causa unos desplazamientos hacia valores de  $K$  superiores en las curvas  $V$ - $K$ , tanto en  $K_{I0}$  como en  $K_{IC}$ . Dichos desplazamientos son tanto más acusados cuanto mayor es el contenido metálico del compuesto. Además, la pendiente de las curvas cada vez se hace mayor, o lo que es lo mismo, la relación  $K_{I0}/K_{IC}$  aumenta. En la Tabla 3.5 se resumen los datos de  $K_{I0}$ ,  $K_{IC}$  y la relación entre ambos.

**Tabla 3.5.** Valores del Factor crítico de intensidad de tensiones para los distintos materiales estudiados.

Material	$K_{I0}$	$K_{IC}$	$K_{I0}/K_{IC}$
AR78	1.85	2.2	0.84
AR78-7W	2.5	2.95	0.85
AR78-10W	3.0	3.45	0.87
AR78-14W	4.0	4.5	0.89
AR78-22W	5.43	5.85	0.94

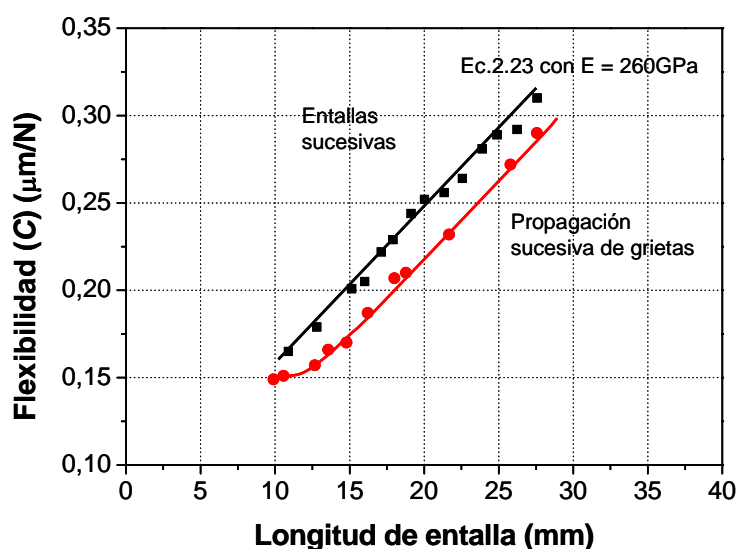
Por tanto,  $K_{IC}-K_{I0}$ , es decir, la diferencia en el factor de intensidad de tensiones entre la de rotura catastrófica del material y la situación de propagación de grieta nula, está comprendida en el intervalo  $0.3-0.4 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$  en todos los compuestos, independientemente del contenido metálico. Sin embargo, tanto  $K_{I0}$  como  $K_{IC}$ , aumentan con el contenido metálico. La susceptibilidad aparente a la propagación subcrítica de grietas disminuye notablemente con el contenido metálico, dado que aumenta la relación  $K_{I0}/K_{IC}$  (0.84 para espinela monolítica, 0.94 para el compuesto con 22% vol. W). El alto valor de esta relación es similar al que presentan los materiales covalentes<sup>28</sup>, como consecuencia de sus enlaces muy fuertes.

El hecho de que  $K_{I0}$  haya aumentado con el contenido metálico pone de manifiesto la presencia de algún tipo de reforzamiento en la matriz con la adición de la segunda fase. Como se ha demostrado en el apartado 3.4.5, el mecanismo de reforzamiento que opera es el de ligamentos resistentes. Estos materiales presentan un comportamiento tipo curva-R que ha sido determinado por el método de indentación-flexión, pero también puede ser evaluado por medio de la doble torsión.

### 3.4.6.2. Curva- $R$ por doble torsión

Se puede determinar la magnitud del reforzamiento en estos materiales a través ensayos de doble torsión (DT), por medio del análisis de la flexibilidad (o “*compliance*”) desarrollado previamente en el INSA-LYON y aplicado a alúminas<sup>29</sup>.

Se ha determinado la magnitud del reforzamiento en el compuesto donde éste es más acusado, es decir, en aquél donde el contenido metálico es más elevado (AR78-22W). Para ello, se ha llevado a cabo el análisis de flexibilidad en la probeta de DT practicándole entallas sucesivas cada vez de mayor longitud (de 10 a 30 mm). Los resultados se compararon con los obtenidos en otra probeta del mismo material con un crecimiento de grieta natural inducido (sin entallas sucesivas). Los resultados se muestran en la Figura 3.23



**Figura 3.23.** Diagrama de flexibilidad frente a la longitud de entalla para el material compuesto AR78-22W.

Se puede decir que la flexibilidad de una muestra de DT presenta una función lineal con respecto a la longitud de grieta (ecuación (2.22)). En la Figura 3.23 se representa también la variación que se puede esperar para la flexibilidad experimental con respecto a la teórica frente a la longitud de grieta, tal y como se expone en la ecuación (2.23). El resultado experimental para la flexibilidad de las muestras entalladas frente a la longitud de entalla está de acuerdo con el análisis teórico, ya que la entalla da



lugar a la formación de labios de fisura casi independientes, donde no interacciona el mecanismo de reforzamiento.

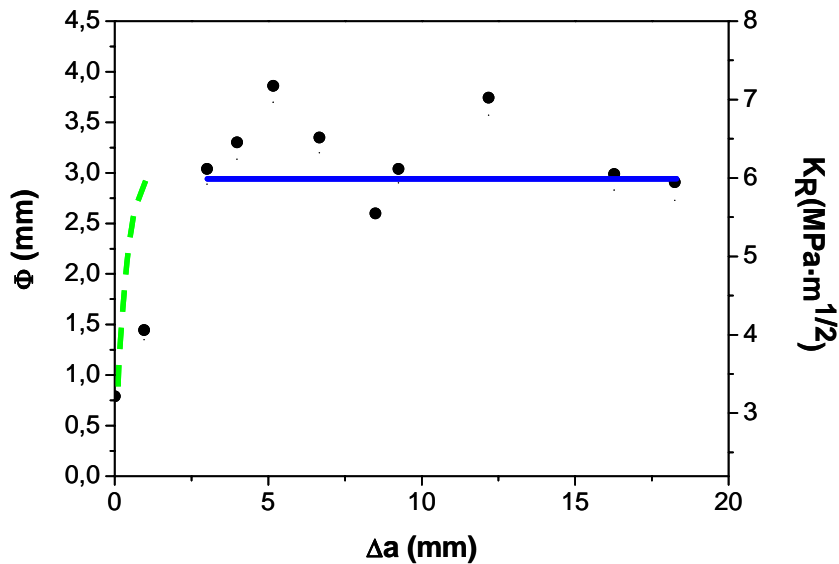
Por el contrario, la evolución de la flexibilidad por DT con la extensión de grieta real (a partir de una entalla inicial de 10 mm de longitud) no es una función lineal con respecto a la longitud de grieta en todo el dominio de su extensión, sino que sólo lo es entre 14 y 30 mm ( $\Delta a = 3-20$  mm). Esto es debido a las interacciones de ligamentos resistentes presentes tras el avance de grieta y que actúan cerca de ella<sup>29</sup>. De hecho, debido al efecto de las tensiones ejercidas por los ligamentos resistentes en la apertura de la grieta ocurre que  $C(real) < C(th)$ . Esta desigualdad es fruto de las tensiones de ligadura presentes en la interfase de la grieta, que causan que  $C(real)$  sea menor que la flexibilidad elástica teórica. Esta desigualdad pone de manifiesto una fuerte influencia de estas tensiones de ligadura. Se puede definir una “función de flexibilidad”,  $\Phi(a)$ , que aumenta de cero a un valor determinado y muestra un plató cuando se ha desarrollado totalmente la zona de reforzamiento:

$$\Phi(\Delta a) = \frac{C_{th}(a)}{\frac{\partial C_{th}}{\partial a}} \left( \frac{C_{th}(a)}{C_{real}(a)} - 1 \right) \quad (3.4)$$

En un trabajo previo sobre alúmina<sup>29</sup>, se demostró que el ensayo de flexibilidad era una herramienta poderosa para evaluar la curva- $R$ , ya que la función  $\Phi(a)$  y la curva- $R$  experimental son proporcionales. La evolución de la función de flexibilidad se muestra en la Figura 3.24. Esta función aumenta en un principio, y después muestra un plató para un valor de  $\Delta a = 3$  mm. Esto significa que el reforzamiento del material con el avance de la grieta aumenta durante varios milímetros antes de alcanzar el valor estacionario de saturación. El valor del plató obtenido es mayor que el estudiado en el caso de las alúminas policristalinas que presentaban un fuerte comportamiento tipo curva- $R$ <sup>29</sup>. En una primera aproximación, se ha usado en la Figura 3.24 el coeficiente empírico proporcional entre  $K_R$  y  $\Phi(a)$  obtenido para las alúminas para estimar la curva- $R$  en el material compuesto AR78-22W. Se supone, entonces:

$$\Delta K_R(a) = \chi \cdot \Phi(a) \quad (3.5)$$

donde  $\Delta K_R(a)$  es el incremento de la resistencia a la propagación de grieta (curva-R) y  $\chi$  es el factor de proporcionalidad determinado experimentalmente para la alúmina con el valor  $\chi=1.3 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}\cdot\text{mm}^{-1}$ .



**Figura 3.24.** Función de flexibilidad frente a la longitud de grieta para AR78-22W. La línea sólida representa los valores de  $K_{IC}$  obtenidos mediante propagación subcrítica de grietas en la Figura 3.22. La línea discontinua representa los valores obtenidos por el método de indentación-flexión (Figura 3.18).

Los resultados están de acuerdo con los obtenidos previamente en un intervalo menor de longitud de grieta, mediante el método de indentación-flexión (apartado 3.4.5) y, por otro lado, con la tenacidad estimada de las curvas  $V-K_I$ .

Estos resultados concuerdan perfectamente con las observaciones de MET (Figura 3.11). De esta figura se pone de manifiesto que existe un excelente enlace entre la cerámica y el metal y, como consecuencia, el trabajo de separación debería ser muy elevado. Para determinarlo, se deberán realizar, en el futuro, cálculos *ab initio*.

El mecanismo de reforzamiento por ligamentos resistentes en los materiales compuestos de  $\text{MgAl}_2\text{O}_4/\text{W}$  es altamente eficiente y corrobora la baja susceptibilidad de este sistema a la propagación subcrítica de grietas, así como los altos valores de la relación  $K_{I0}/K_{IC}$ , similar a la de los materiales covalentes. Cabe destacar su posible aplicación como componente estructural en condiciones de operación severas.

## BIBLIOGRAFÍA

- <sup>1</sup> Dericioglu A.F., Kawaka Y., “Effect of grain boundary microcracking on the light transmittance of sintered transparent  $MgAl_2O_4$ ”, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 23, 951-959, (2003).
- <sup>2</sup> Shimada M., Endo T., Saito T., Sato T.,” Fabrication of transparent spinel polycrystalline materials “, *Mat. Lett.*, 28, 413-415, (1996).
- <sup>3</sup> Wei G. C., “Transparent ceramic lamp envelope materials”, *J. Phys. D: Appl.Phys.*, 38, 3057-3065, (2005).
- <sup>4</sup> Guo J., Lou H., Zhao H., Chai D., Zheng X., “Dry reforming of methane over nickel catalysts supported on magnesium aluminate spinels”, *App. Catal. A: General*, 273, 75-82, (2004).
- <sup>5</sup> Guo J., Lou H., Zhao H., Wang X., Zheng X., “Novel synthesis of high surface area  $MgAl_2O_4$  spinel as catalyst support”, *Mat. Lett.*, 58, 1920-1923, (2004).
- <sup>6</sup> Beauvy M., Dalmaso C., Thiriet-Dodane C., Simeone D., Gosset D., “Damages in ceramics for nuclear waste transmutation by irradiation with swift heavy ions”, *Nuc. Inst. and Meth. in Phys. Res. Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 242, 557-561, (2006).
- <sup>7</sup> Patterson M.C.L., DiGiovanni A.A., Roy D.W., Gilde G., “Spinel armor-clearly a way to go”, *Ceram. Transact.*, 151, 83-90, (2003).
- <sup>8</sup> Gusmano G., Montesperelli G., Traversa E., Bearzotti A.,Petrocco G., D’Amico A., Di Natale C., “X-ray photoelectron spectroscopy investigation of  $MgAl_2O_4$  thin films for humidity sensors”, *Sensors and Actuators B*, 7, 460-463, (1992).
- <sup>9</sup> Mukhopadhyay S., Ghosh S., Mahapatra M.K., Mazumder R., Barick P., Guspta S., Chakraborty S., “Easy-to-use mullite and spinel sols as bonding agents in a high-alumina based ultra low cement castable”, *Ceram. Int.*, 28, 719-729, (2002).
- <sup>10</sup> Umemoto A., Hayashi K., Nakashima K., Saito N., Kaneko K., Ogi K, “High-intensity discharge lamp with Mo– $SiO_2$  functionally graded material”, *J. Am. Ceram. Soc.*, 89 [3], 1133-1135, (2006).
- <sup>11</sup> <http://www.iter.org>

- <sup>12</sup> Yano T., “Effects of Neutron Irradiation on the Mechanical Properties of Magnesium Aluminate Spinel Single Crystals and Polycrystals”, *J. Am. Ceram. Soc.*, 82 [12], 3355-3364, (1999).
- <sup>13</sup> Barabash V., Federici G., Rödig M., Snead L.L., Wu C.H., “Neutron irradiation effects on plasma facing materials”, *J. Nuclear. Mat.*, [283-287], 138-146, (2000).
- <sup>14</sup> Yanagida H., Koumoto K., Miyayama M., “The Chemistry of ceramics” Ed. John Wiley & Sons, 28-32, (1996).
- <sup>15</sup> Mazzoni A.D., Sainz M.A., Caballero A., Aglietti E.F., “Formation and sintering of spinels ( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ) in reducing atmospheres”, *Mat.Chem. and Phys.*, 78, 30–37, (2002).
- <sup>16</sup> Sickafus K.E., Hill J.M., “Structure of Spinel”, *J. Am. Ceram. Soc.*, 82 [12], 3279–3292 (1999).
- <sup>17</sup> <http://www.ceramics.nist.gov>
- <sup>18</sup> Bartolomé J.F., Díaz M., Moya J.S., “Influence of the metal particle size on the crack growth resistance in mullite–molybdenum composites”, *J. Am. Ceram. Soc.*, 85 [11], 2778-2784 (2002).
- <sup>19</sup> Lopez-Esteban S., Bartolomé J.F., Pecharromán C., Moya J.S., “Zirconia/stainless-steel continuous functionally graded material”, *J. Eur. Ceram. Soc.* 22 (16), 2799-2804, (2002).
- <sup>20</sup> Lopez-Esteban S., Bartolomé J.F., Moya J.S., Tanimoto T., “Mechanical performance of 3Y-TZP/Ni composites: tensile, bending, and uniaxial fatigue tests”, *J. Mater. Res.* 17, 1592-1600, (2002).
- <sup>21</sup> Pecharromán C., Beltrán J.I., Esteban-Betegón F., López-Esteban S., Bartolomé J.F., Muñoz M.C., Moya J.S., “Zirconia/nickel interfaces in micro and nanocomposites”, *Z. Metallkd.*, 96, 1-5, (2005).
- <sup>22</sup> Moya J.S., Rodriguez-Suarez T., Lopez-Esteban S., Pecharromán C., Torrecillas R., Díaz L.A., Nygren M., “Diamond-like Hardening of Alumina/Ni Nanocomposites”, *Adv. Eng. Mat.*, 9 (10), 898-901, (2007).
- <sup>23</sup> Braun L.M., Benninson S.J., Lawn B.R., “Objective evaluation of short-crack toughness curve using indentation flaws: case study on alumina-based ceramics”, *J. Am. Ceram. Soc.*, 75 [11], 3049-3057, (1992).

- <sup>24</sup> Raju I.S., Newman Jr. T.C., “Stress-intensity factors for a wide range of semi-elliptical surface cracks in finite-thickness plates”, *Eng. Fract. Mech.*, II, 817-829, (1979).
- <sup>25</sup> Anstis G.R., Chantikul P., Lawn B.R., Marshall D.B., “A critical evaluation of indentation techniques for measuring fractures toughness”, *J. Am. Ceram. Soc.*, 64 [9], 533-538, (1981).
- <sup>26</sup> Hsueh Ch.-H., Becher P.F., “Determination of the *R*-curve from the strength indentation load relation”, *J. Am. Ceram. Soc.*, 78 [8], 2237-2239, (1995).
- <sup>27</sup> Lawn B.R., “Diffusion-Controlled Sub-Critical Crack Growth in the Presence of a Dilute Gas Environment”, *Mater. Sci. Eng.*, 13, 277-283, (1974).
- <sup>28</sup> Chevalier J., Deville S., Fantozzi G., Bartolomé J.F., Pecharromán C., Moya J.S., Diaz L.A., Torrecillas R., “Nanostructured Ceramic Oxides with Slow Crack Growth Resistance Close to Covalent Materials”, *Nanoletters*, 5 (7), 1297-1301, (2005).
- <sup>29</sup> Ebrahimi M.E., Chevalier J. y Fantozzi G., “*R*-curve evaluation and bridging stress determination in alumina by compliance analysis”, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 23, 943-949, (2003).



## *CAPÍTULO 4*

### *SISTEMA $Al_2O_3/nW$*

---





## 4.1. INTRODUCCIÓN

A lo largo de este capítulo se va a desarrollar el estudio del sistema cerámica/metal  $Al_2O_3/nW$ . La dispersión de nanopartículas metálicas en matrices cerámicas ha sido objeto de estudio durante los últimos años dentro de la ciencia de materiales<sup>1</sup>. La síntesis de nuevos nanomateriales y el desarrollo de nuevos dispositivos con propiedades singulares requiere un profundo conocimiento y un manejo controlado de la microestructura incluso a niveles atómicos, por tanto, la suma de estos factores ha forzado la aparición de una nueva ciencia emergente, que es lo que hoy día se conoce como nanotecnología.

Se ha elegido la alúmina como matriz por: a) sus excelentes propiedades mecánicas ( $H_V$ ,  $K_{IC}$ ,  $\sigma_F$ ), b) estar disponible en el mercado con tamaño nanométrico y c) ser una cerámica oxídica químicamente estable, resistente a la corrosión y, además, poseer un coeficiente de expansión térmica próximo al del wolframio ( $8.5 \cdot 10^{-6}$  y  $5.4 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ , respectivamente), un factor muy importante a tener en cuenta para minimizar el efecto de las tensiones residuales en las interfases cerámica-metal.

Como es bien sabido, los materiales metálicos a nivel nanométrico presentan un comportamiento menos dúctil que a nivel micrométrico<sup>2</sup>. En el caso particular del wolframio, este metal presenta un valor de módulo  $G$  muy elevado, por tanto, la dureza ( $H_V$ ) que cabe esperar cuando se encuentra con dimensiones nanométricas, teniendo en cuenta una dependencia lineal de ésta con  $G$  (línea recta en Figura 1.6), sería de alrededor de 30 GPa. Si además se tiene en consideración que la matriz presenta un valor de dureza elevado, podemos esperar obtener materiales compuestos nanoestructurados cerámica-metal con valores de dureza superiores a los que presenten los correspondientes materiales compuestos microparticulados<sup>3,4</sup>.

Es fácil encontrar numerosas referencias bibliográficas relacionadas con el procesamiento de alúmina con una segunda fase metálica dispersa<sup>1</sup>, como por ejemplo  $Al_2O_3/Ni$ ,  $Al_2O_3/Mo$ ,  $Al_2O_3/Cr$ ,  $Al_2O_3/Cu$ ,  $Al_2O_3/Ag$ , etc. Muchos de estos compuestos se han obtenido por mezclas de polvos (óxidos o metales) que se homogeneizan por rutas clásicas de procesamiento en vía húmeda<sup>5</sup> (mediante el proceso sol-gel<sup>6</sup>), o a partir de precursores metálicos, como, por ejemplo, nitratos<sup>4,7,8</sup> o acetilacetato<sup>9</sup>. Otros

investigadores han obtenido polvos compuestos alúmina-metal por medio de técnicas físicas como ablación laser<sup>10</sup>.

En la literatura científica, el sistema alúmina/n-W ya se encuentra descrito<sup>11,12</sup>. Sin embargo, en esta tesis se propone preparar este material mediante un proceso más sencillo a partir del cual sea posible obtener una distribución controlada de las nanopartículas metálicas de W en la matriz de alúmina.

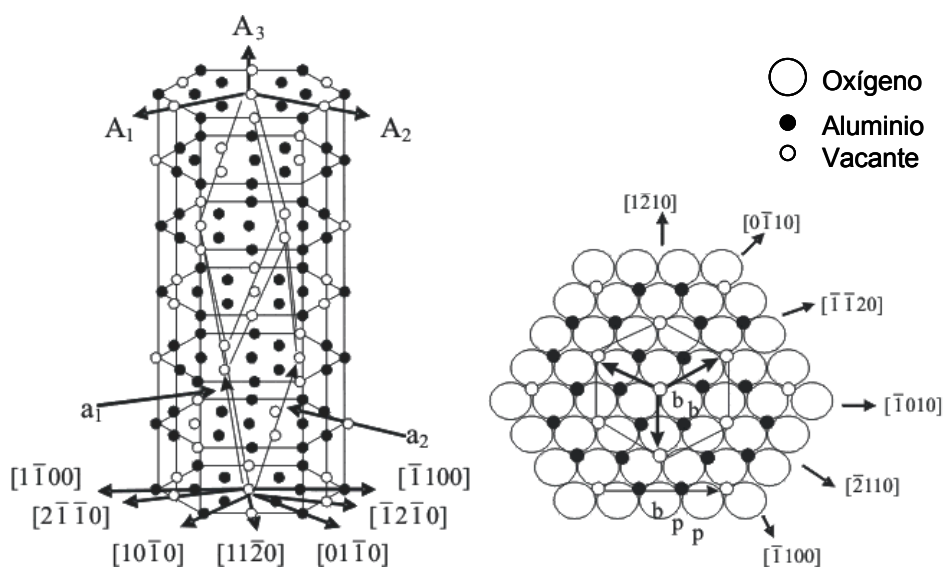
#### 4.1.1. LA ALÚMINA: ESTRUCTURA Y PROPIEDADES

La alúmina es uno de los materiales cerámicos más estudiados debido a su importancia industrial y al elevado número de productos en los que se utiliza. Se trata de un óxido de aluminio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) de origen natural que se sintetiza industrialmente mediante el proceso Bayer a partir de la Bauxita (hidróxido de aluminio). En este proceso, el hidróxido se somete a distintos tratamientos térmicos a partir de los cuales se obtienen las diferentes estructuras cristalográficas<sup>26</sup> (como fases de transición) hasta que, a una temperatura superior a  $1200^\circ\text{C}$ , cualquier polimorfo metaestable de alúmina se transforma irreversiblemente en la fase más estable, el corindón ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ )<sup>13,14</sup>. En función del hidróxido, trihidróxido u oxihidróxido de aluminio de partida, se pueden obtener cinco formas cristalinas<sup>26</sup>: Gibbsita o Hydrargilita ( $\gamma\text{-Al}(\text{OH})_3$ ), Bayerita ( $\alpha\text{-Al}(\text{OH})_3$ ), Nordstrandita ( $\beta\text{-Al}(\text{OH})_3$ ), Bohemita ( $\gamma\text{-(Al(OOH))}$ ) y Diasporo ( $\alpha\text{-Al(OOH)}$ ). A pesar de que la fase mayoritariamente presente en la naturaleza es la gibbsita, la que presenta una mayor estabilidad es la bayerita por poseer una estructura altamente simétrica de tipo brucita.

Se ha seleccionado el corindón,  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , para el procesamiento de los materiales compuestos ya que es el único óxido de aluminio termodinámicamente estable en un amplio rango de temperaturas. Cristaliza en el sistema hexagonal-romboédrico, grupo espacial  $D_{3d}^6$  o  $R\bar{3}C$ . Este tipo de estructura se conoce en cristalografía como “estructura tipo corindón”. Los hábitos más comunes son cristales tabulares hexagonales y prismáticos. La alúmina puede presentarse en forma de monocristal, pero lo más común es que se emplee en su variedad policristalina.

La estructura del corindón puede describirse como un empaquetamiento hexagonal compacto de iones oxígeno formando capas paralelas al plano (0001). Los

cationes  $Al^{3+}$ , cuyo radio iónico es de  $0.54 \text{ \AA}$ , ocupan los intersticios octaédricos entre las capas formadas por los iones  $O^{2-}$  (radio iónico =  $1.35 \text{ \AA}$ ). Cada ión de  $Al^{3+}$  se encuentra coordinado octaédricamente con 6 iones oxígeno. Sólo  $2/3$  de los intersticios octaédricos están ocupados por iones  $Al^{3+}$  para mantener el balance de carga. La red, por tanto, consiste básicamente en capas alternas de iones de oxígeno y aluminio. Existen 3 posibles ordenamientos de la capa de aluminio dependiendo de la posición de los sitios vacantes. Llamando a las capas de oxígeno A y B y a las de aluminio a, b y c, la secuencia completa de apilamiento de capas es A-a-B-b-A-c-B-a-A-b-B-c-A. Sólo se repite a partir de la sexta capa de oxígeno o después de que la secuencia a-b-c se repita 2 veces. La celda unidad cristalográfica consiste en dos unidades fórmula.



**Figura 4.1.** Estructura hexagonal de la alúmina donde se puede apreciar la celda romboédrica y una vista de su plano basal.  $A_i$  se corresponden con los vectores de la base de la celda hexagonal, mientras que los  $a_i$  se corresponden con los de la celda romboédrica<sup>15</sup>.

La fase  $\alpha$  de la alúmina es la que más se usa debido a las múltiples aplicaciones que presenta tanto estructurales como en óptica, térmicas, eléctricas y en biomateriales por su biocompatibilidad y presentar una buena resistencia mecánica, elevadas dureza y resistencia al desgaste, es la de mayor estabilidad térmica (desde la temperatura ambiente hasta la fusión a  $2015^\circ\text{C}$ ) y resistencia a la corrosión.

En la Tabla 4.1 se representan algunas de las propiedades más significativas de la  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ <sup>16</sup>.

**Tabla 4.1.** Propiedades físicas y mecánicas de la  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , de pureza 99,9 %.

Propiedad	Valor
Color	Blanco translúcido
Temperatura de fusión (°C)	2015
Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	3.985
Modulo de Young (GPa)	380
Módulo de Rigidez (GPa)	162
Dureza Vickers (GPa)	10-20
Resistencia a la tracción a 25 °C (MPa)	206
Resistencia a la flexión a 25 °C (MPa)	280-900
Tenacidad (MPa m <sup>1/2</sup> )	2.7-4.2

#### 4.1.2. SISTEMA $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{W}$

En el presente trabajo, el estudio de este sistema se ha abordado sólo a escala nanométrica ya que, en la bibliografía, se pueden encontrar trabajos previos de este sistema a nivel micrométrico sobre su procesamiento, propiedades mecánicas<sup>17-19</sup>, resistencia al desgaste<sup>20</sup> y otras propiedades físicas, como puede ser la determinación del coeficiente de expansión térmica<sup>21,20</sup>. También se han llegado a procesar materiales con función gradiente (FGM)<sup>22-24</sup>.

El desarrollo de este tipo de materiales compuestos cerámica/metal microestructurados se ha dado en paralelo con el diseño de las cerámicas avanzadas demandadas para aplicaciones estructurales. Estos materiales constituyen un grupo con nuevas cualidades fruto de la combinación de las propiedades de la cerámica y el metal por separado. Dichas propiedades se ven muy influenciadas por la composición que presenten y por el método de procesado seleccionado para su preparación<sup>17</sup>. En este sentido, estos materiales resultan ser útiles para diferentes aplicaciones en el campo de la industria y de la tecnología<sup>20</sup>. Se pueden emplear en la producción de fuentes de luz y en lámparas de sodio de alta presión. Si además se tienen en cuenta las buenas

propiedades tribológicas que presentan, se pueden usar estos materiales compuestos en partes funcionales de herramientas para el tratamiento de materiales pulverulentos. Además, si la composición hace que el material sea conductor, permite que pueda ser mecanizado con formas complicadas mediante descargas eléctricas.

A pesar de las buenas características que presentan estos materiales compuestos, hay que tener en cuenta su susceptibilidad a la oxidación cuando se exponen a elevadas temperaturas durante tiempos elevados<sup>20</sup>.

## 4.2. OBTENCIÓN DE LOS MATERIALES COMPUESTOS DE $Al_2O_3/nW$

### 4.2.1. CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES DE PARTIDA

Como materiales de partida se utilizaron polvos comerciales de  $\alpha-Al_2O_3$  a modo de matriz cerámica y una sal precursora de wolframio, en concreto  $WCl_6$ , para conseguir el recubrimiento de los granos cerámicos con nanopartículas metálicas.

#### A) ANÁLISIS QUÍMICO

A continuación se exponen los análisis químicos de los polvos comerciales empleados para la síntesis del material. Los datos han sido proporcionados por sus respectivas casas comerciales.

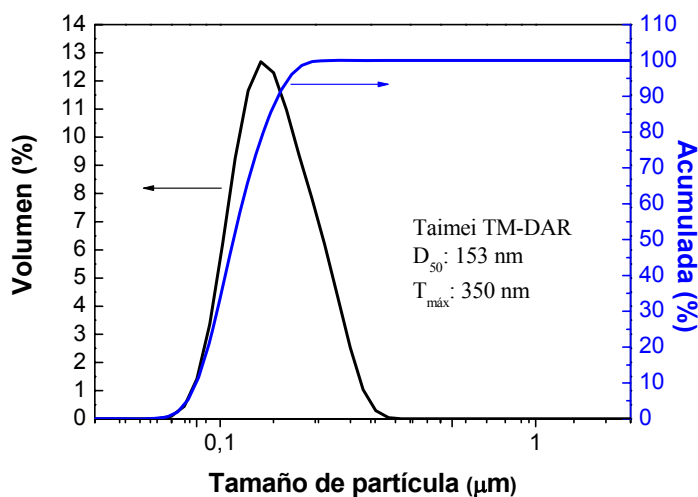
**Tabla 4.2.** Análisis químico del polvo de  $Al_2O_3$ .

$\alpha-Al_2O_3$ TAIMEI TM-DAR pureza > 99.99 % (TAIMEI-CHEMICALS, Japón)										
Impurezas (ppm)										
Si	Fe	Na	K	Ca	Mg	Cu	Cr	Mn	U	Th
10	8	8	3	3	2	1	<1	<1	<0.004	<0.005

La sal metálica empleada,  $WCl_6$ , pertenece a la casa comercial Aldrich (Alemania) y posee una pureza >99.9 %. Todas las impurezas que contiene (<1000 ppm) son metálicas.

## B) DISTRIBUCIÓN DEL TAMAÑO DE PARTÍCULA

Se realizó un análisis granulométrico de la matriz de alúmina con el fin de determinar la distribución y el tamaño de partícula. En la Figura 4.2 se recogen los resultados obtenidos con un analizador COULTER.

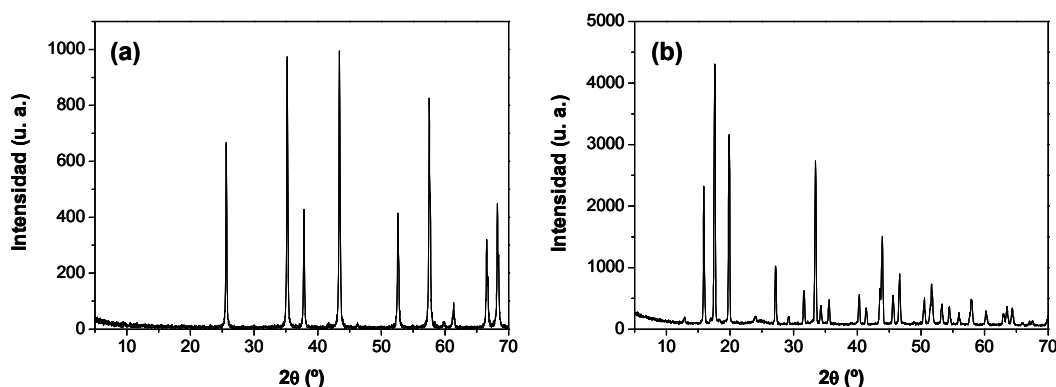


**Figura 4.2.** Distribución de tamaño de partícula del polvo de partida de alúmina comercial empleado.

De la gráfica se obtiene un tamaño de grano medio de 153 nm y un tamaño máximo de 350 nm.

## C) DIFRACCIÓN DE RAYOS X

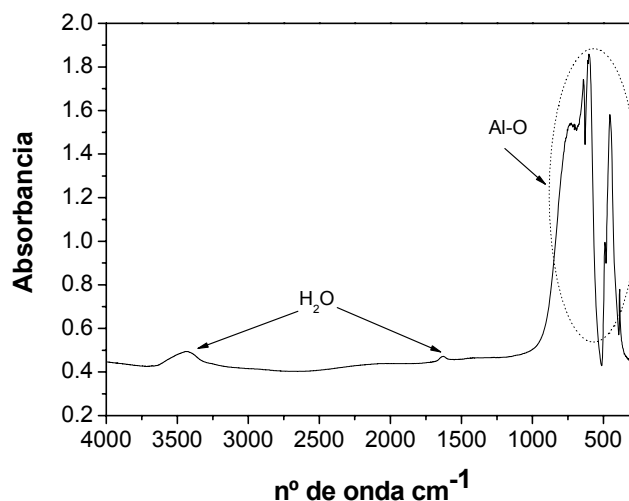
Los difractogramas de rayos X del polvo de alúmina comercial y de la sal  $\text{WCl}_6$  se muestran en la Figura 4.3 (a) y (b), respectivamente. Los picos registrados se corresponden con el nº de ficha ICDD 81-1667 para la alúmina y 74-0455 para el  $\text{WCl}_6$ .



**Figura 4.3.** Difractogramas de rayos X de (a) alúmina Taimei TM-DAR y (b)  $\text{WCl}_6$  comercial Aldrich.

#### D) ESPECTROSCOPIA INFRARROJA

En la Figura 4.4 se muestra el espectro de infrarrojo para la alúmina de partida TAIMEI TM-DAR.



**Figura 4.4.** Espectro de IR de la alúmina TAIMEI TM-DAR comercial.

Se puede observar una banda ancha con un máximo situado, aproximadamente, a  $3400\text{ cm}^{-1}$  debida a la frecuencia de vibración que producen los grupos  $OH^-$  del agua adsorbida sobre la superficie de la alúmina y de los grupos hidroxilo de la alúmina. La banda que aparece a  $1650\text{ cm}^{-1}$  corresponde a la frecuencia de deformación de las moléculas de agua adsorbida. Los picos que se presentan entre  $1000$  y  $300\text{ cm}^{-1}$  son característicos de la alúmina y se deben a las vibraciones presentes en el enlace  $Al-O$ <sup>25</sup>.

Es común la presencia de grupos  $OH^-$  en la superficie de los óxidos cerámicos. Para cada cerámica, el número de estos grupos presentes es diferente. En el procesamiento de estos materiales compuestos, los grupos  $OH^-$  van a ejercer un papel decisivo, ya que se trata de centros activos sobre los cuales se “anclará” la molécula precursora de la nanopartícula metálica. Este precursor se va a descomponer a óxido metálico para, posteriormente, ser reducido a metal con la ayuda de una atmósfera de  $H_2$ . En la Tesis de la Dra. López Gómez<sup>16</sup>, se determinó el contenido de grupos  $OH^-$  para diferentes  $\alpha$ -alúminas comerciales, incluyendo la alúmina Taimei, para comparar el contenido de grupos  $OH^-$  en las mismas. Se concluyó que de las 3 alúminas comerciales analizadas, era ésta la que presentaba un mayor contenido en grupos  $OH^-$ .

### E) ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO

En la Figura 4.5 se muestra el análisis térmico diferencial (ATD) y termogravimétrico (TG) de la alúmina comercial de partida. La pérdida de peso que se observa con la temperatura puede ser debida, por un lado, a la descomposición de los compuestos orgánicos que se le adicionan durante su producción a modo de desaglomerantes (con el fin de poder conservar su distribución nanoparticulada) y, por otro lado, a la deshidratación del agua adsorbida sobre la superficie de la alúmina. El agua fisisorbida, al igual que el agua en estado líquido que rellena los poros como resultado de la condensación capilar, puede ser desorbida a temperaturas inferiores de 127°C. Sin embargo, eliminar el agua quimisorbida requiere una “reactivación” a temperaturas más altas<sup>26</sup>.

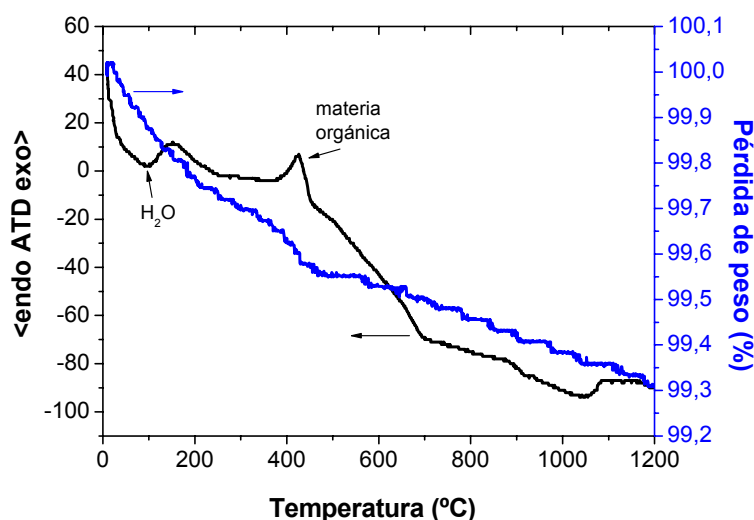


Figura 4.5. ATD-TG correspondiente a la alúmina comercial de partida.

#### 4.2.2. PROCESAMIENTO Y CARACTERIZACIÓN DEL POLVO

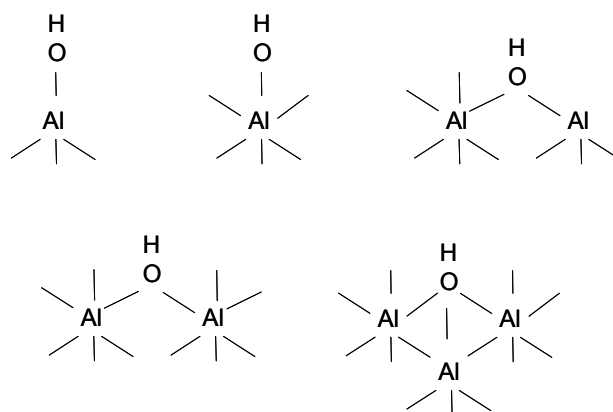
##### 4.2.2.1. Procesamiento del polvo compuesto nanoestructurado $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{nW}$

El procesamiento por vía húmeda elegido se basa en el hecho elemental de que en la superficie de la alúmina existen, desde el punto de vista electrostático, dos tipos de centro reactivos: el aluminio con huecos electrónicos y carácter electropositivo (se comporta como ácido de Lewis), y el oxígeno con pares de electrones libres y carácter fuertemente electronegativo (se comporta como base de Brønsted). Cuando la alúmina



entra en contacto con el agua (simplemente la ambiental, que también presenta un carácter dipolar), se producen interacciones fuertes entre aluminio-oxígeno del agua y oxígeno de la alúmina-protón del agua que dan lugar a la disociación total de la misma, generándose enlaces hidroxilo superficiales en la alúmina. Esto se conoce como, *quimisorción del agua*. Posteriores capas de agua interaccionan dipolo-dipolo con los grupos hidroxilo formados en la quimisorción. Estas interacciones, denominadas *enlaces de hidrógeno*, son más débiles, no llegando a formar enlace químico y dan lugar a lo que se conoce como *fisisorción del agua*<sup>26</sup>.

En la Figura 4.6 se muestran las diferentes coordinaciones que pueden presentar los grupos hidroxilo de la superficie de la alúmina<sup>26</sup>.

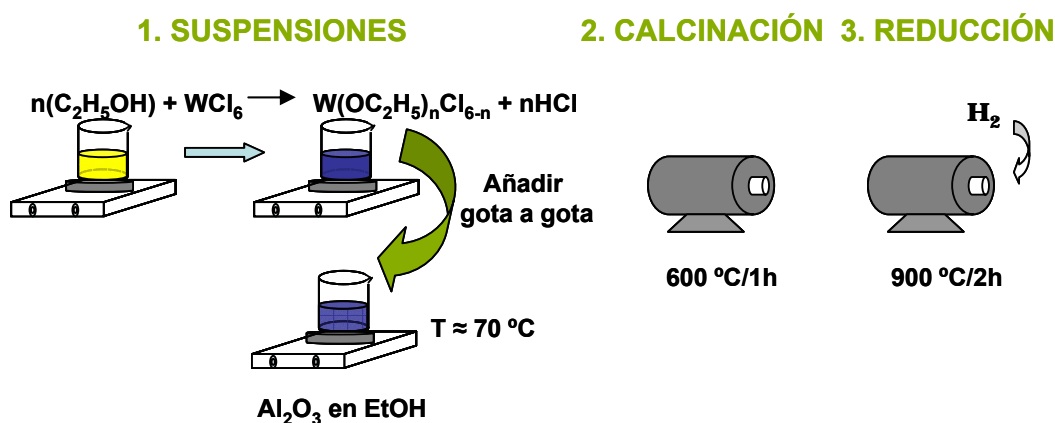


**Figura 4.6.** Cinco coordinaciones posibles de los grupos hidroxilo de la superficie de la alúmina.

El éxito final a la hora de obtener el polvo compuesto cerámica-metal va a venir limitado por el número de centros activos sobre las superficies de las partículas cerámicas. Para el caso particular de la alúmina, Moya *et al.*<sup>27</sup> han determinado que la población de  $OH^-$  en superficie era de aproximadamente  $10/nm^2$ . Paralelamente, han realizado un estudio sobre la influencia de las impurezas en la alúmina. Para el caso de la sílice como impureza, la población total de  $OH^-$  en superficie era de unos  $4.6/nm^2$ . Se observó que las impurezas de sílice causaban un cambio en el punto isoelectrico de la alúmina (de 8.7 a 4.5)<sup>28</sup>. Por tanto, la pureza de la matriz es muy importante en este tipo de procesamiento.

La alúmina se pone en suspensión alcohólica (etanol) en una concentración de de 40 % en peso, para proceder a la preparación de la composición con el metal.

Cuando los óxidos cerámicos se dispersan en etanol, los protones se adsorben a los grupos hidroxilo de la superficie<sup>29</sup>. Sobre estos grupos hidroxilo superficiales es donde se anclarán los precursores metálicos durante el proceso de secado, y, como consecuencia directa, se obtiene el recubrimiento de las partículas cerámicas con dichos precursores. En la Figura 4.7 se muestra, de modo resumido, el procesamiento seguido.



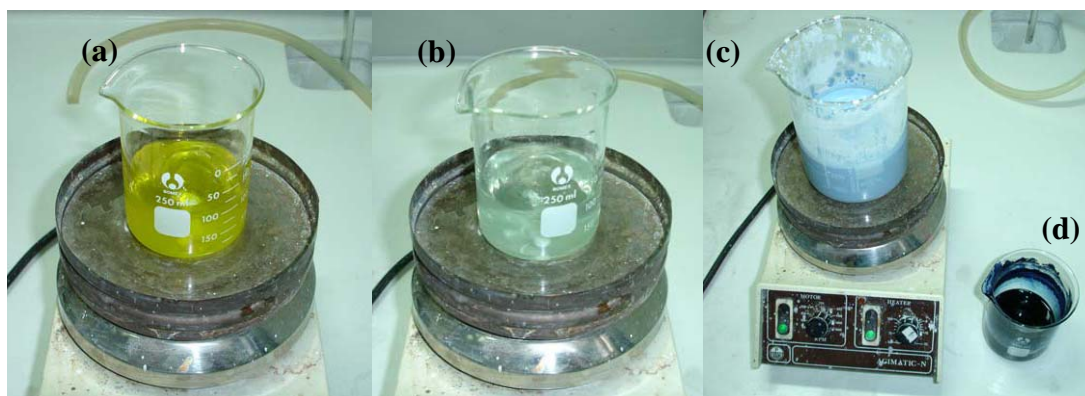
**Figura 4.7.** Proceso de obtención del polvo compuesto nanoestructurado  $\text{Al}_2\text{O}_3/n\text{W}$ .

El precursor elegido para la formación final de nanopartículas de wolframio,  $\text{WCl}_6$ , se disuelve totalmente en etanol, en las cantidades correspondientes para dar 1, 1.5, 2, 2.5 y 4 % vol. de W en el compuesto final. Esta solución alcohólica se añade gota a gota sobre la suspensión de polvo cerámico, que se mantiene en todo momento bajo agitación y con un calentamiento a una temperatura lo suficientemente elevada para la eliminación del disolvente ( $70^\circ\text{C}$ ). La agitación no se cesa hasta que la mezcla está prácticamente seca. Posteriormente se termina de secar a  $60^\circ\text{C}$  en una estufa. Estos precursores requieren de un tratamiento térmico adecuado para obtener los óxidos metálicos más estables; en el caso particular del wolframio, el óxido termodinámicamente más estable sería el  $\text{WO}_3$ . Finalmente, el óxido metálico ha de reducirse, y, como consecuencia, se obtendrán las nanopartículas metálicas recubriendo el polvo cerámico.

El polvo seco compactado que se obtiene se desaglomera, se tamiza  $<63\ \mu\text{m}$  y se calcina a  $600^\circ\text{C}/1\text{h}$ . De este modo, se consigue el recubrimiento del polvo cerámico con el óxido de wolframio (VI)  $\text{WO}_3$ . Por último, con un tratamiento térmico a  $900^\circ\text{C}/2\text{h}$  en

atmósfera de  $H_2$  puro, se consigue la formación de las nanopartículas metálicas sobre el polvo cerámico.

El proceso de obtención del etóxido de wolframio como precursor para la obtención de óxido de wolframio a partir de la sal  $WCl_6$  en etanol se encuentra descrito en la literatura<sup>30</sup>. La reacción entre el  $WCl_6$  y el etanol empleado como disolvente da lugar a una reacción de sustitución nucleófila o solvólisis<sup>31</sup> donde se produce el desplazamiento de los iones cloruro por parte del alcóxido formándose, por tanto, el alcóxido o bien el alcoxi-cloruro de wolframio correspondiente. Se disuelve la cantidad de  $WCl_6$  requerida para la composición que se desea preparar en etanol, tomando esta disolución, inicialmente, un color amarillo (Figura 4.8(a)). Es una reacción violenta y exotérmica con el desprendimiento de  $HCl$ , por lo que se ha de llevar a cabo en una campana extractora. Si se diluye la disolución, con más alcohol, hasta una concentración de, aproximadamente, 5 % en peso, la disolución pierde la coloración, volviéndose transparente (Figura 4.8(b)) y, con el tiempo, se va tornando azul cada vez más intenso (Figura 4.8(d)).

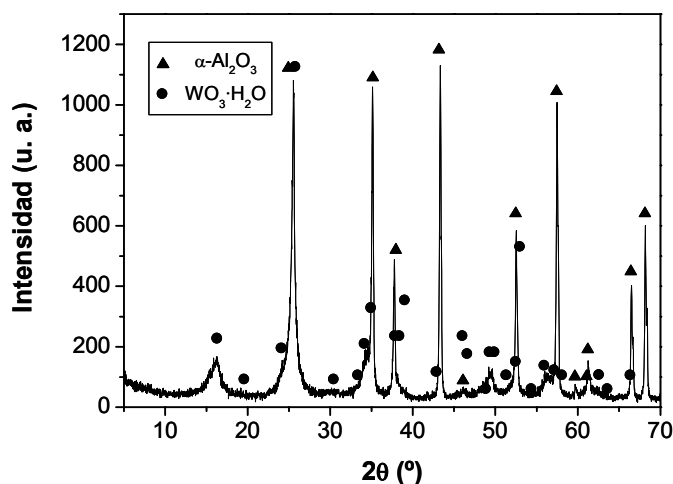


**Figura 4.8** (a) Disolución de  $WCl_6$  en Etanol, (b) cambio de coloración al diluir la concentración de  $WCl_6$  hasta el 5% p. (c) Color final que toma la mezcla de la disolución añadida gota a gota con la suspensión de alúmina y (d) color final que toma la disolución.

El cambio de coloración que se observa en la disolución de amarillo a incoloro está asociado a la formación del etóxido de W (VI), ya que el alcohol se encuentra en exceso. Los pasos de la reacción que tiene lugar se describen a continuación<sup>30</sup>:



El cambio gradual de color a azul se asocia a la formación progresiva del  $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  en la solución alcohólica. El color habitual del  $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  cuando ha cristalizado en algunas de sus posibles fases cristalinas es amarillo, pero si se encuentra en estado amorfo su color es azul<sup>32</sup>, de ahí que previo al proceso de secado, la disolución sea azul, y tras él, adherido ya a la superficie de la alúmina, presenta el aspecto de un polvo compactado con un color amarillento un tanto verdoso. Se ha observado que, con el paso del tiempo, el polvo seco va cogiendo una tonalidad cada vez más amarilla, ya que este óxido puede cristalizar a temperatura y humedad ambiental<sup>33</sup>. Hay autores que asocian el color azul de la disolución a un cambio de estado de oxidación de  $\text{W}^{6+}$  a  $\text{W}^{5+}$ , formándose etoxi-cloruros pentavalentes, pero siempre en atmósferas de nitrógeno<sup>30</sup>, argón<sup>34</sup> o vacío<sup>35</sup>. De hecho, los etoxi-cloruros de wolframio pentavalentes, y, en concreto, el  $\text{WCl}_3(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ , reaccionan con el oxígeno y la humedad<sup>36</sup> ambiental.

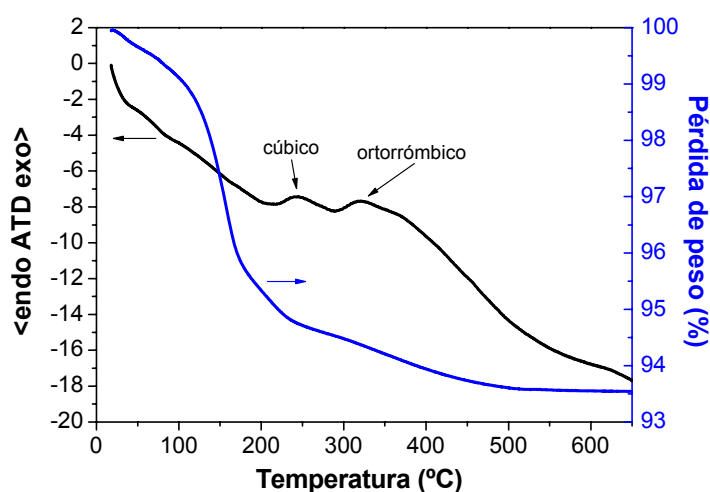


**Figura 4.9.** Difractograma de rayos X obtenido para el polvo tras el proceso de secado a 60 °C preparado para un contenido final del 2.5 % vol. W.

El mecanismo de reacción descrito parece estar de acuerdo con la información que proporciona el difractograma de rayos X del polvo seco (Figura 4.9), donde se

observa la formación de óxido de wolframio (VI) hidratado. La anchura del único pico de difracción que aparece aislado del óxido de W en torno a  $16^\circ$  nos da una idea de lo pequeño que puede ser (por Scherrer  $d \sim 6$  nm) y el fondo que presenta el difractograma nos indica que presenta cierto carácter amorfo o que no posee un elevado grado cristalino.

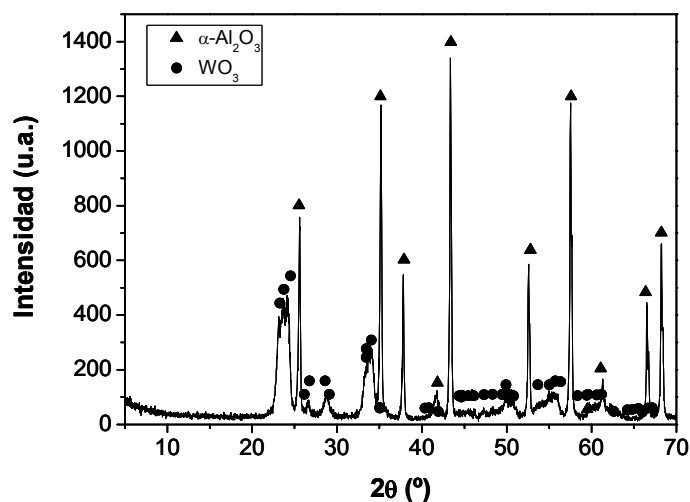
La siguiente etapa consiste en un tratamiento térmico en atmósfera oxidante (aire) para deshidratar y cristalizar este óxido de wolframio. La temperatura de calcinación fue elegida a partir de los resultados del análisis térmico diferencial y termogravimétrico (Figura 4.10).



**Figura 4.10.** Curvas de ATD y TG d el polvo tras el proceso de secado a  $60^\circ\text{C}$  preparado para un contenido final del 2.5 % vol. W.

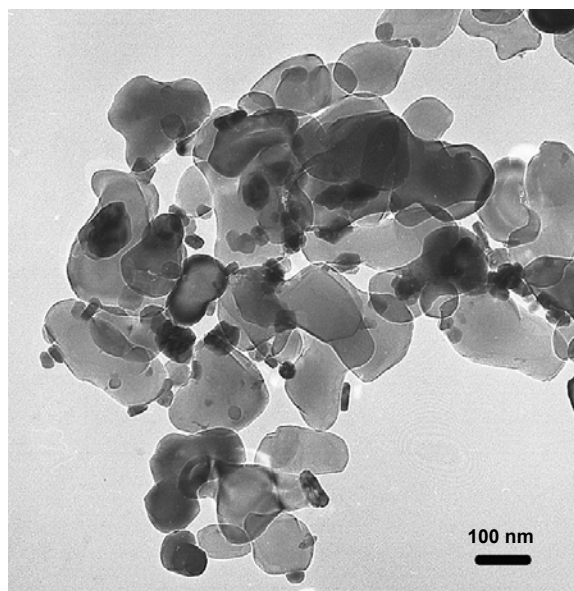
Hasta aproximadamente  $300^\circ\text{C}$  se da la deshidratación óxido del  $WO_3 \cdot H_2O$ , pero los picos exotérmicos que se observan a  $243$  y  $320^\circ\text{C}$  se deben a transiciones de fase cristalina, en concreto a los sistemas cúbico y ortorrómbico, respectivamente<sup>32</sup>. En consecuencia, se eligió una temperatura de  $600^\circ\text{C}$  (ya que no se produce más pérdida de peso) y un tiempo de calcinación de 1 hora.

Subsecuentemente, se comprobó por difracción de rayos X que tanto la temperatura como el tiempo de tratamiento seleccionados han sido adecuados para obtener nanopartículas de  $WO_3$  adherido al polvo cerámico (ver Figura 4.11).



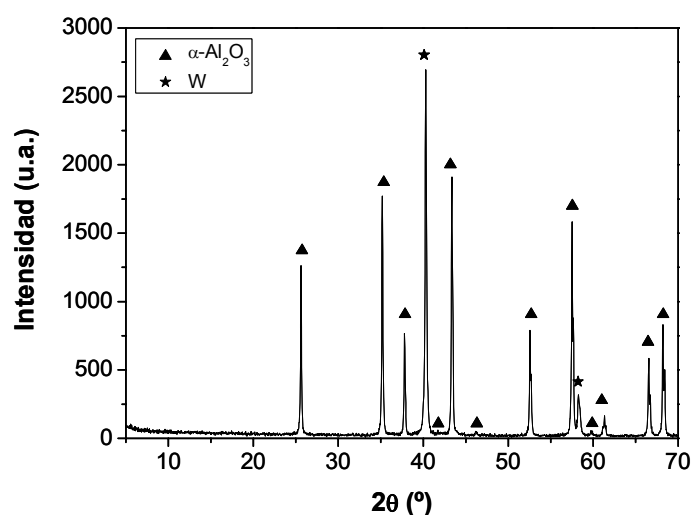
**Figura 4.11.** Difractograma de rayos X de una muestra calcinada a 600 °C/1 h preparada para tener un contenido final del 2.5 % vol. de W.

En la Figura 4.12 se muestra una micrografía de MET del polvo mixto de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/WO<sub>3</sub>. En ella se puede apreciar como las nanopartículas y nanorrodillos de WO<sub>3</sub>, con tamaños comprendidos entre 15 y 60 nm, se encuentran perfectamente dispersas y adheridas a la superficie de los granos de alúmina.



**Figura 4.12.** Micrografía de MET correspondiente al polvo de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> recubierto de nanopartículas y nanorrodillos de WO<sub>3</sub> preparado para un contenido final del 1.5 % vol. W.

Mediante un tratamiento térmico a 900°C durante 2 horas en atmósfera de  $H_2$  puro se consigue reducir el óxido de W (VI) a metal. En la Figura 4.13 se muestra el difractograma correspondiente al polvo una vez reducido, donde sólo se detecta  $\alpha-Al_2O_3$  y W.



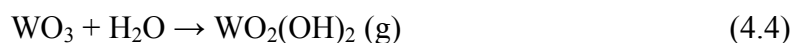
**Figura 4.13.** Difractograma de rayos X de una muestra de alúmina/2.5 % vol. W obtenida a partir de  $WCl_6$ , tras un proceso de calcinación y reducción.

Se han encontrado referencias bibliográficas<sup>37-39</sup>, en las que se evidencia un aumento del tamaño de grano del wolframio durante el proceso de reducción. Se trata de un crecimiento en fase vapor debido a la formación de la especie  $WO_2(OH)_2(g)$  (conocido como ácido orto-túngstico). El vapor de agua que se produce durante la reducción es el responsable de aumentar el tamaño de partícula, ya que la formación del compuesto volátil permite el transporte de wolframio a través de la fase gas. En las siguientes reacciones se describe la formación del compuesto volátil.



A temperaturas ligeramente inferiores a 535°C, esta reacción es incompleta. El agua que se forma es capaz de reaccionar con el  $WO_3$  que aún no haya sido reducido, dando lugar a la formación del ácido orto-túngstico. Su volatilidad favorece el

crecimiento de las partículas de wolframio y determina, en último caso, el tamaño final de las nanopartículas metálicas.



Se puede considerar que este compuesto volátil es el responsable del crecimiento epitaxial de las nanopartículas de wolframio sobre la superficie de los granos de alúmina durante el proceso de reducción.

#### 4.2.2.2. Caracterización del polvo de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{nW}$ obtenido

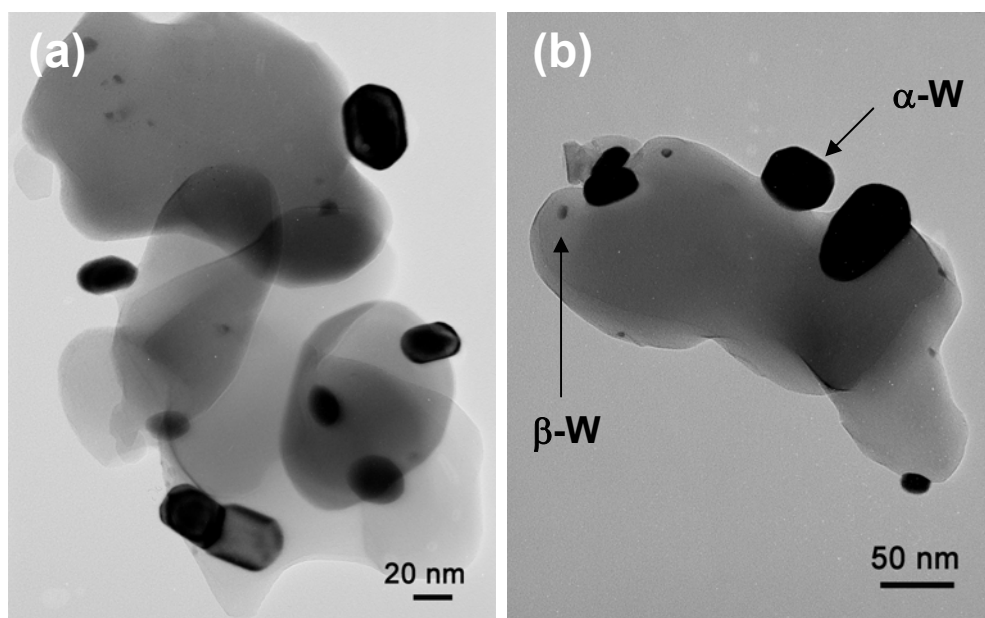
Una vez procesado el polvo, se analizó por medio de microscopía electrónica de transmisión (MET) convencional o de alta resolución la forma, tamaño y dispersión de las nanopartículas de wolframio localizadas sobre las partículas del polvo de alúmina.

El tamaño de partícula final, en principio, debería tener una dependencia con respecto al número de centros activos (grupos hidroxilo) en las superficies de los granos de alúmina. Se puede decir que cuanto mayor sea el número de centros activos, menor será el tamaño de grano medio final de las nanopartículas de wolframio. En la Figura 4.14 se muestran las imágenes obtenidas de este estudio microscópico para un contenido metálico del 1 % en volumen.

De ellas se puede deducir que el metal se encuentra perfectamente disperso sobre la matriz cerámica. La forma hexagonal, o facetada, que presentan algunas de las nanopartículas de wolframio es un claro indicio de que se ha producido un crecimiento en fase vapor<sup>40</sup>. Por otro lado, en las micrografías se puede observar la presencia de dos distribuciones de tamaños de partículas metálicas. Por un lado, claramente se evidencian partículas con tamaños comprendidos entre los 20 y los 70 nm, pero por otro se puede apreciar también la presencia de nanopartículas con un tamaño mucho menor que las anteriores (<10 nm). Un posterior análisis por difracción de rayos X para distintos contenidos metálicos reveló la presencia de la fase  $\beta$  del W (ver Figura 4.14). Por tanto, se puede decir que las partículas de tamaños superiores a los 10-20 nm se corresponden con  $\alpha$ -W, mientras que las pequeñas nanopartículas que presentan tamaños inferiores a los 10 nm pertenecen a la fase metaestable  $\beta$ . Una medida de más de 100 nanopartículas

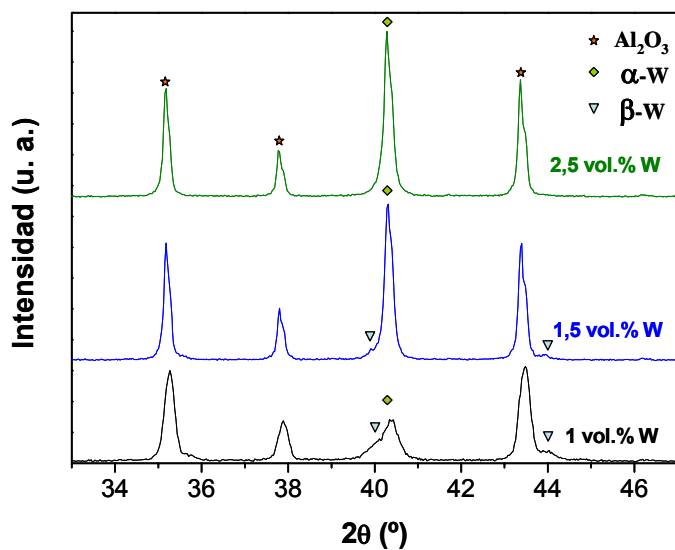


correspondientes al compuesto con un contenido en W del 1 % vol. ha determinado un tamaño de partícula medio para el wolframio de unos 24 nm.



**Figura 4.14.** Micrografías de MET de polvo compuesto nanoestructurado de  $Al_2O_3/nW$  con un contenido metálico del 1 % vol.

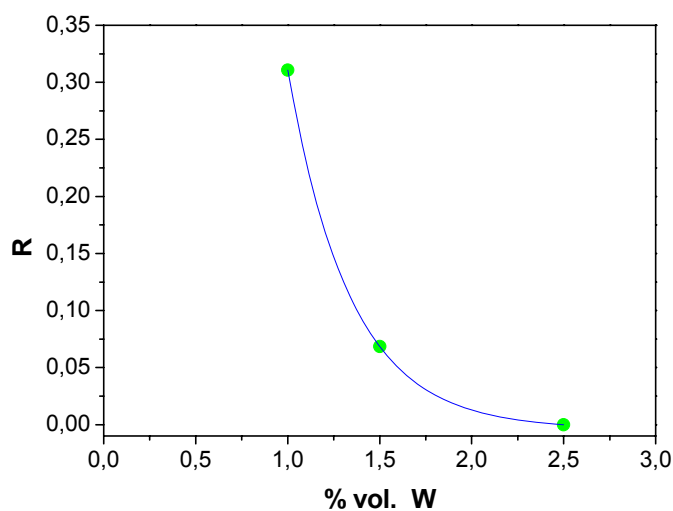
La presencia de dos fases metálicas se confirma mediante un análisis por difracción de rayos X. En la Figura 4.15 se recogen los difractogramas de rayos X obtenidos para muestras de alúmina con diferentes contenidos en W (1, 1.5 y 2.5 % vol.). Se puede observar cómo en la muestra de menor contenido metálico se pone de claro manifiesto la presencia de  $\beta$ -W, con dos picos situados a ángulos en torno a los  $40^\circ$  y  $44^\circ$ , respectivamente, aparte del pico (110) del  $\alpha$ -W que aparece en torno a los  $40.26^\circ$ . A medida que se incrementa el contenido de metal, el tamaño de las nanopartículas metálicas va aumentando, de modo que la presencia de la fase  $\beta$  va disminuyendo, llegándose a distinguir tan sólo la fase  $\alpha$  para un contenido del 2.5 % vol.



**Figura 4.15.** Difractogramas de rayos X de polvo compuesto nanoestructurado de  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{W}$  con distintos contenidos metálicos.

Con objeto de cuantificar la fracción de  $\beta\text{-W}$  presente, a partir de la Figura 4.15, se ha podido determinar la relación entre la intensidad del pico (210) de la fase  $\beta$  y la intensidad correspondiente al (110) de la fase  $\alpha$ , frente a la concentración en % vol. de W, entonces:

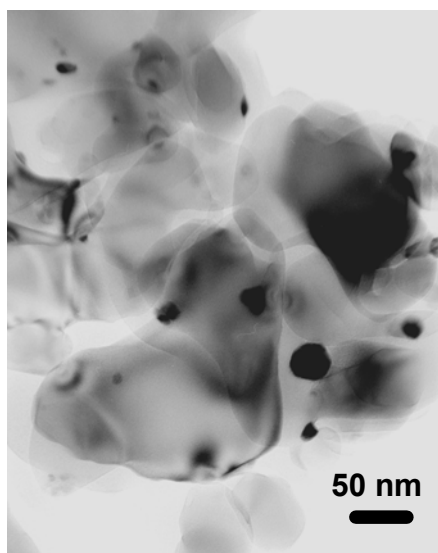
$$R = \frac{I_{(210)}^{\beta\text{-W}}}{I_{(110)}^{\alpha\text{-W}}} \quad (4.5)$$



**Figura 4.16.**  $R$  frente al contenido metálico en el polvo mixto de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3/n\text{W}$ .

Como se puede deducir de la Figura 4.16, la fracción de  $\beta$ -W decrece drásticamente con el contenido metálico. Esto significa que, a bajas concentraciones, y para un número fijo de núcleos metálicos, una parte de ellos no podría aumentar de tamaño debido a la limitada presencia de metal. Para fracciones volumétricas mayores y una densidad limitada de centros activos ( $OH^-$  en la superficie de los granos cerámicos), todos los núcleos iniciales podrían crecer aumentando, de este modo, el tamaño medio de partícula metálica final. La fase  $\beta$  del wolframio es metaestable y sólo aparece cuando los tamaños de partícula son muy pequeños<sup>41</sup> ( $< 10$  nm). Cuando los tamaños de partícula son mayores (Figura 4.15), la fase  $\alpha$ -W es la que resulta ser estable.

En la Figura 4.17, correspondiente al polvo compuesto de  $Al_2O_3/nW$  con un contenido metálico del 2 % vol., se puede observar cómo la población de nanopartículas metálicas de tamaño menor a los 10 nm ha desaparecido, las más pequeñas que se detectan rondan ya los 15-20 nm, de modo que todo el wolframio presente se encuentra en fase  $\alpha$ . Estos resultados están de acuerdo con la información que proporcionan los difractogramas de rayos X de la Figura 4.16.

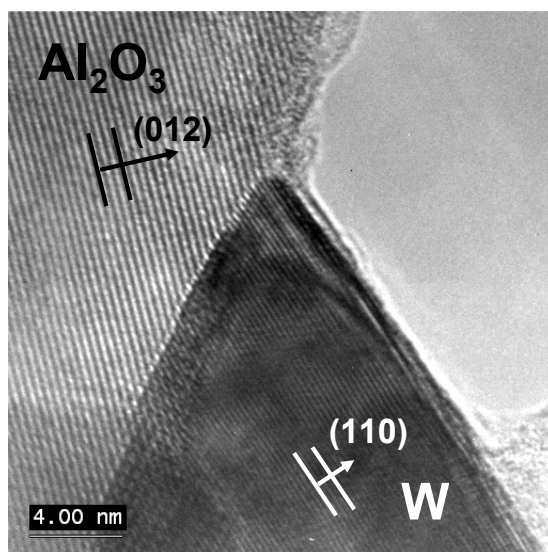


**Figura 4.17.** Micrografía de MET de polvo compuesto nanoestructurado de  $Al_2O_3/nW$  con un contenido metálico del 2 % vol.

También se han estudiado las muestras de menor contenido metálico (1 % vol.) por MET de alta resolución. En la Figura 4.18 se observan los planos cristalográficos de

la alúmina y del wolframio ( $\text{Al}_2\text{O}_3(012)$  y  $\text{W}_{(110)}$ ). Aplicando a la imagen un análisis de Fourier se han buscado los planos cristalográficos de la cerámica y el metal que se encuentran involucrados en la interfase.

Considerando la orientación de cada grano y el ángulo relativo que forman con respecto al plano de unión, se propone que el crecimiento epitaxial que se ha podido ver mediante esta técnica involucra a los planos  $(2\bar{2}0)_{\text{Al}_2\text{O}_3} \parallel (121)_{\text{W}}$ , ambos paralelos a la interfase estudiada y siendo la diferencia entre sus espaciados  $< 8\%$ . En la interfase de este compuesto, el W se encuentra sometido a tensiones de compresión ( $d(121)_{\alpha\text{-W}} = 1.29 \text{ \AA}$  y  $d(2\bar{2}0)_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 1.19 \text{ \AA}$ , siendo  $d$  el espaciado entre planos). Las tensiones causadas por este desfase entre distancias interplanares, se relajan en la interfase a través de defectos o dislocaciones.



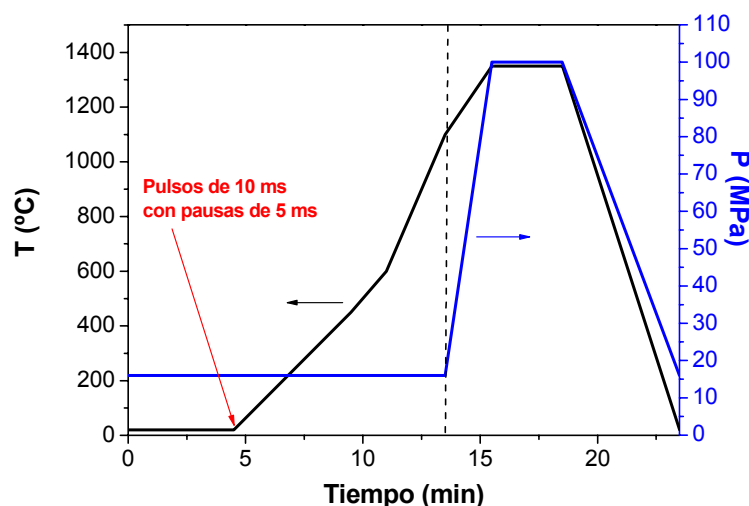
**Figura 4.18.** Micrografía de transmisión de alta resolución correspondiente al polvo compuesto nanoestructurado de  $\text{Al}_2\text{O}_3/1 \text{ \% vol. nW}$ .

#### 4.2.3. SINTERIZACIÓN POR SPS (“SPARK PLASMA SINTERING”)

Los sistemas de sinterización por plasma ofrecen muchas ventajas en comparación con los hornos convencionales u otros sistemas como el prensado en caliente (isostático o uniaxial), de modo que se puede conseguir un sinterizado rápido y

uniforme, con el empleo de menos aditivos, los costes de procesamiento son bajos y el manejo es sencillo.

Tras varias pruebas de temperaturas, presiones y tiempos, se llegó a un ciclo óptimo para la sinterización de estos materiales: 1350°C/3 min/100 MPa. Los detalles operacionales del ciclo de sinterización se muestran en la Figura 4.19.



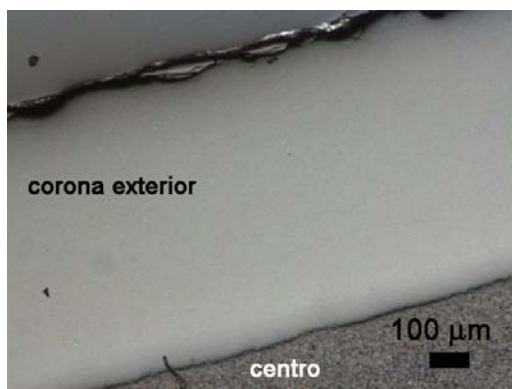
**Figura 4.19.** Ciclo de SPS aplicado a las muestras de  $Al_2O_3/nW$ .

Se sinterizaron discos de 12 ó 20 mm de diámetro y 5 mm de altura de composiciones diferentes así como un disco de alúmina monolítica a modo de referencia.

### 4.3. CARACTERIZACIÓN DE LOS COMPACTOS OBTENIDOS

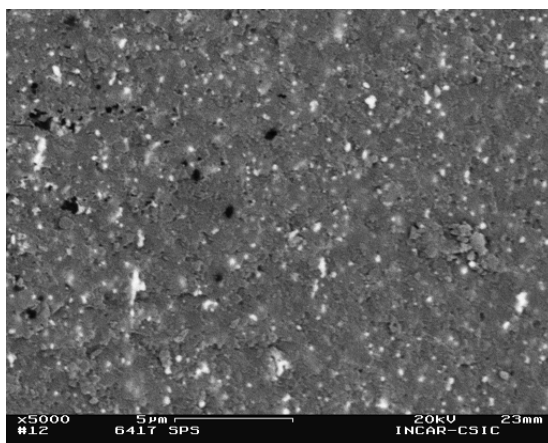
#### 4.3.1. ESTUDIO MICROESTRUCTURAL DE LOS COMPACTOS DE $Al_2O_3/W$

Una vez sinterizados los materiales, se procedió a la caracterización de los mismos. Todas las probetas de material compuesto preparadas resultaron presentar problemas de sinterización. En la Figura 4.20 se muestra una micrografía de microscopía óptica del aspecto general que presentaban todas las muestras procesadas. En todas ellas sinterizó tan sólo una corona exterior de aproximadamente 1 mm de espesor, quedando en la zona central de la probeta microporosidad recluida. Se procedió a realizar un análisis más detallado de ambas zonas por microscopía electrónica de barrido.



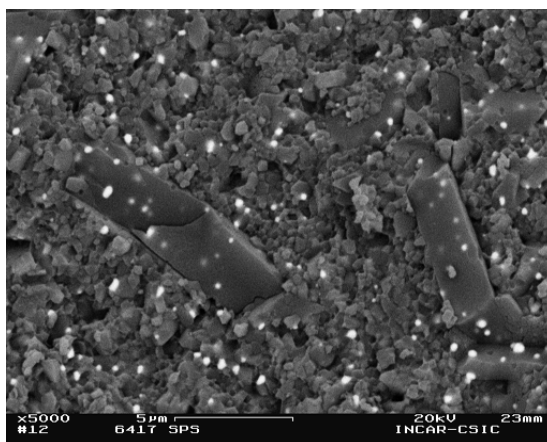
**Figura 4.20.** Micrografía de microscopía óptica de una muestra de  $\text{Al}_2\text{O}_3/2.5\% \text{ vol de nW}$  sinterizada por SPS partiendo de la alúmina sin pretratar.

En la Figura 4.21 se puede observar la superficie de fractura de la corona exterior de una probeta de material compuesto con un contenido del 2.5 % vol. de W. En la micrografía se pueden observar ambas fases: la alúmina se corresponde con las partículas más oscuras y las nanopartículas de W con las más claras. En este caso, se presenta una fractura transgranular, el material ha densificado totalmente y el tamaño de grano de la alúmina es tan fino que apenas puede distinguirse. El metal se encuentra homogéneamente distribuido en toda la muestra, tanto en la zona densa exterior como en la central.



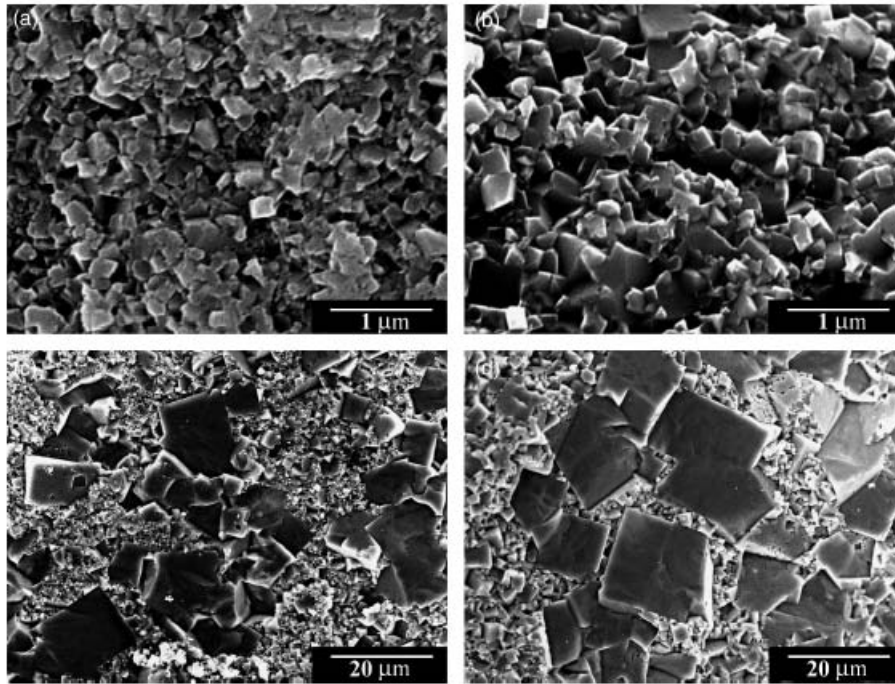
**Figura 4.21.** Micrografía de MEB de la superficie de fractura de la corona exterior densa de una probeta de  $\text{Al}_2\text{O}_3/2.5\% \text{ vol. W}$ .

Por otro lado, las microestructuras que se observan en el centro de las probetas no son similares a las que se aprecian en las zonas exteriores. En la Figura 4.22 se muestra una micrografía de MEB para la superficie de fractura correspondiente a la zona interna de la misma probeta. El tipo de fractura es ahora intergranular. Se aprecia cómo en esta zona de la probeta el material no ha llegado a densificar totalmente. Además, en esta microestructura se puede destacar que, en determinadas zonas de la probeta, se ha producido un crecimiento exagerado de los granos de alúmina, que han embebido en su interior a las nanopartículas metálicas durante el proceso de sinterización, formándose unos “tablones” rectangulares perfectamente definidos con tamaños comprendidos entre 2-10  $\mu m$ . Por el contrario, en las zonas donde no se ha dado este tipo de crecimiento de grano, el tamaño de partícula oscila entre los 300 nm y 1  $\mu m$ , aproximadamente.



**Figura 4.22.** Micrografía de MEB de la superficie de fractura correspondiente al centro de una probeta de  $Al_2O_3/2.5$  % vol. W.

Este fenómeno de crecimiento exagerado del grano se ha visto con anterioridad en otros materiales como, por ejemplo,  $(Ba, Sr)TiO_3$ <sup>42</sup> o  $\alpha$ -sialon<sup>43</sup> y se ha denominado “dynamic ripening”<sup>43</sup> o incremento dinámico de tamaño de grano. En la Figura 4.23 se muestra un ejemplo de este crecimiento exagerado de grano para  $(Ba, Sr)TiO_3$ .



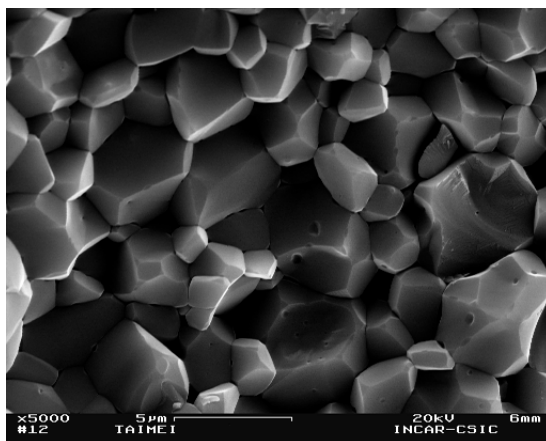
**Figura 4.23.** Micrografía de MEB de  $(\text{Ba}, \text{Sr})\text{TiO}_3$  sinterizado por SPS a (a) 950°C, (b) 1000°C, (c) 1050°C y (d) 1150°C. Los tablones que se observan se han asociado al “dynamic ripening”.

Existe una temperatura crítica por debajo de la cual el crecimiento de grano es muy lento, pero por encima de ella el crecimiento de grano tiene lugar de forma dramática. Un claro ejemplo se muestra en las micrografías de la Figura 4.23, donde en un intervalo de 100°C, la microestructura cambia totalmente y pasa de ser fina, y con tamaño muy similar al del polvo de partida, a ser una microestructura mixta constituida por “tablones” embebidos en una matriz de tamaño de grano mucho más pequeño. Es imprescindible el poder definir un intervalo de temperaturas donde se puedan densificar materiales sin sobrepasar esta temperatura crítica (ventana cinética), pero no es nada sencillo. La presencia de estas estructuras tras la sinterización por SPS puede darse, por un lado, por las elevadísimas rampas de calentamiento, y por otro, por el campo eléctrico que se le aplica al material, debido a la acusada influencia que tienen ambos factores en el transporte de masa durante la sinterización. Pero la propia naturaleza de la muestra a sinterizar es determinante.

Si se fuera capaz de controlar la formación de estos tablones, es decir, tener un control total sobre la cinética de la sinterización, se podrían diseñar microestructuras donde se generaran reforzamientos *in situ* durante la obtención del compacto. Pero



existen demasiados factores que afectan a los fenómenos de transporte de masa. La presión y la temperatura, en principio, parecen ser más fácilmente controlables pero el entender el papel que juega el campo eléctrico es aún un motivo de controversia, ya que depende, en gran medida, de la naturaleza del material, de su conductividad térmica y eléctrica. Todo ello es aún más complejo cuando se trata de nanopartículas.



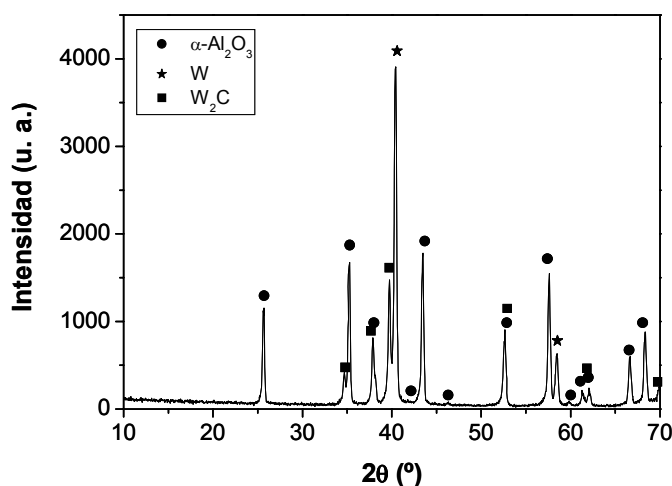
**Figura 4.24.** Micrografía de MEB de la superficie de fractura de la alúmina monolítica sinterizada por SPS a 1350°C/3 min/100 MPa.

Sin embargo, para el caso de la alúmina monolítica sí que se han conseguido obtener compactos totalmente densos mediante el mismo ciclo de sinterización por SPS y no se ha observado un crecimiento de grano exagerado en el interior de la muestra. En la Figura 4.24 se muestra una micrografía de MEB correspondiente a su superficie de fractura. El tipo de fractura que se observa en la micrografía es, principalmente, intergranular. El tamaño de grano medio de la alúmina tras ser sinterizada es de  $2.5 \pm 1 \mu m$ .

A la vista de las micrografías 4.21, 4.22 y 4.24, se puede decir que las nanopartículas de W frenan el crecimiento de grano de la alúmina durante su sinterización, de la misma forma que se ha podido observar en los compactos de  $Al_2O_3-nZrO_2$ <sup>44</sup>. Este impedimento del crecimiento de grano es conocido como “*efecto pinning*”.

#### 4.3.2. ESTUDIO DE LA COMPOSICIÓN DE LOS COMPACTOS DE $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{W}$

Dado que la sinterización mediante SPS se lleva a cabo en moldes de grafito y que la  $\alpha$ -alúmina de partida que se ha procesado contiene un aditivo orgánico de fábrica que evita la aglomeración de la misma, cabe pensar que se ha podido formar carburo de wolframio durante el proceso de sinterización.



**Figura 4.25.** Difractograma de rayos X de la corona sinterizada de una muestra de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sin precalcinar con un 2.5 % vol. W.

Por medio de análisis de difracción de rayos X, se pudo detectar la presencia de  $\text{W}_2\text{C}$  en las probetas sinterizadas. En la Figura 4.25 se muestra el difractograma obtenido en la corona densa para una muestra con un contenido del 2.5 % vol. de W.

La formación del  $\text{W}_2\text{C}$  es termodinámicamente viable para todo el rango de temperaturas de sinterización. El valor de  $\Delta G$  varía entre -21.736 kJ/mol a temperatura ambiente hasta -34.694 kJ/mol a 1350 °C (temperatura alcanzada en el SPS para la sinterización del material).

La presencia de este nuevo compuesto no favorece, en absoluto, la densificación total del material. Su densidad ( $17.14 \text{ g/cm}^3$ ), es menor que la del W ( $19.25 \text{ g/cm}^3$ ), por lo que se va a inducir, con su formación, una expansión en el interior del material. El cambio de volumen molar que se produce es del orden del 16 %. La magnitud de esta expansión es muy elevada y, en cierta medida, podría contrarrestar la presión uniaxial aplicada durante la sinterización por SPS, causando una densificación no homogénea

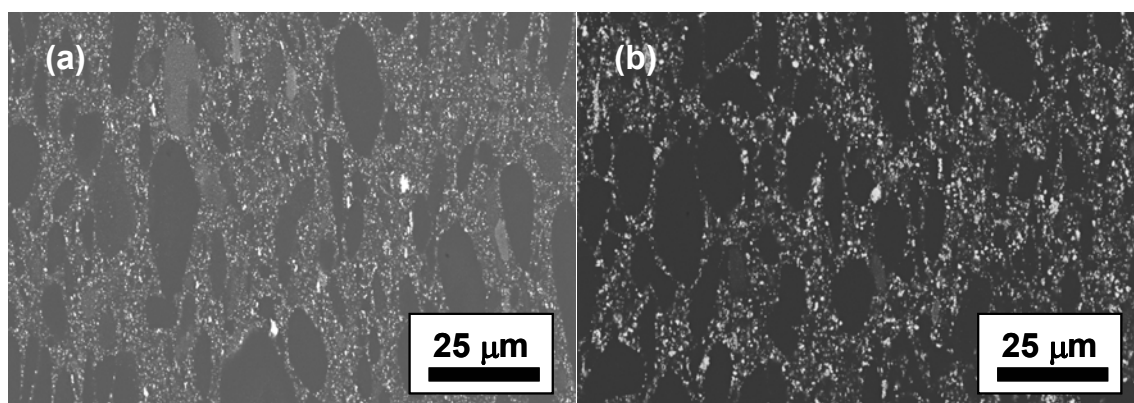
del material. Por otro lado, el  $W_2C$  es un compuesto muy rígido, lo que también podría impedir el movimiento de las fronteras de grano durante la sinterización. La suma de ambos factores podría ser una de las causas de la densificación no total del material.

### 4.3.3. PROCESAMIENTOS ALTERNATIVOS PARA EL MATERIAL DE $Al_2O_3/W$

#### 4.3.3.1. Pretratamiento térmico a la alúmina de partida

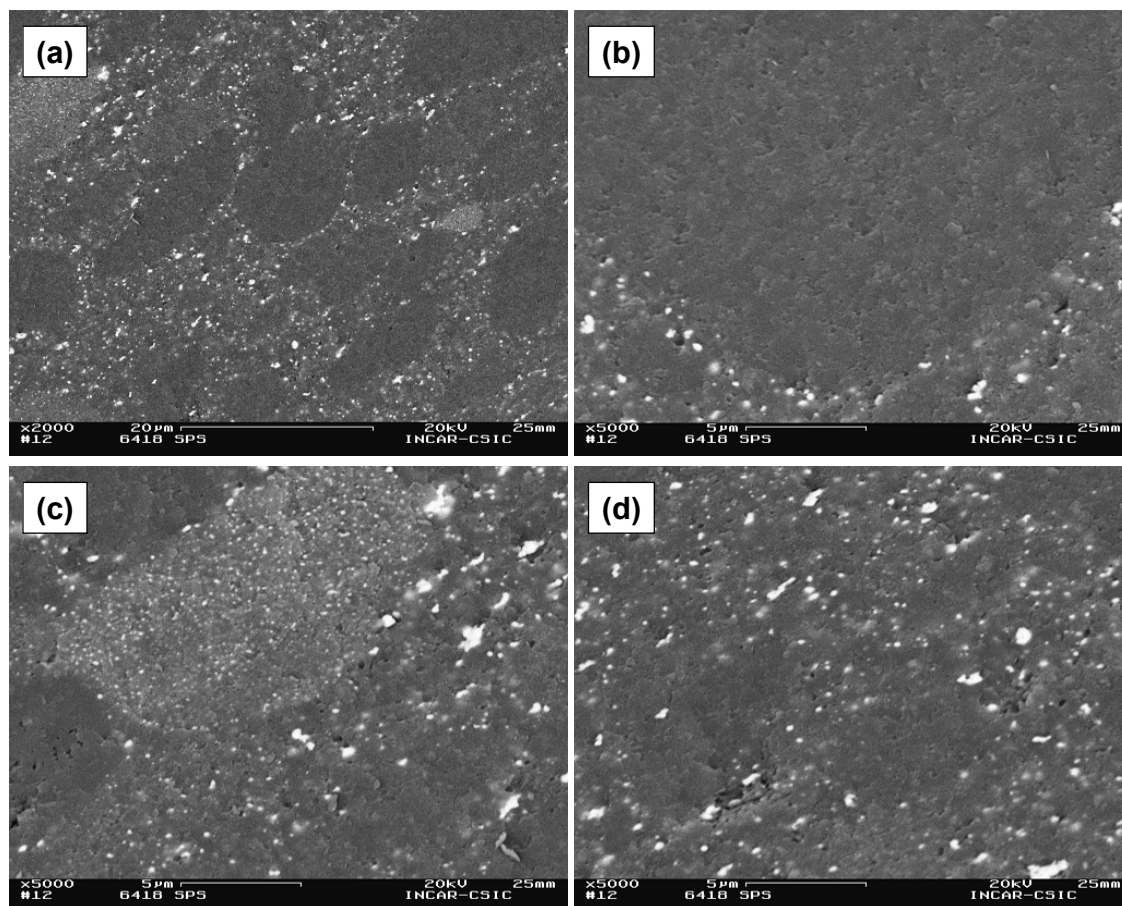
A la vista de los resultados, se decidió dar un tratamiento térmico de calcinación a la alúmina para eliminar el aditivo orgánico (y por tanto, una de las fuentes de aporte de C), previo al proceso de síntesis del material compuesto. La alúmina se calcinó a  $750^\circ C$  durante 2 horas y, posteriormente, se tamizó  $<63\ \mu m$  para desaglomerar el polvo cerámico tras el tratamiento térmico. Este polvo cerámico se puso en suspensión alcohólica y el resto del procesamiento fue análogo al descrito previamente y recogido en la Figura 4.7.

En la Figura 4.26 se muestran las microestructuras obtenidas por MEB para dos muestras con contenidos metálicos diferentes, 2 y 4 % vol. de W. Se pudo observar la presencia de una estructura aglomerada para todas las composiciones procesadas de este modo. Los aglomerados presentan tamaños inferiores a, aproximadamente,  $60\ \mu m$  y en el interior de los mismos parece no estar presente la fase metálica. Por el contrario, en los intersticios que dejan los aglomerados se dispone el material compuesto de alúmina/W.



**Figura 4.26.** Micrografías de MEB correspondiente a la superficie pulida a  $1\ \mu m$  de muestras sinterizadas por SPS de alúmina con un contenido de (a) 2 % vol. y (b) 4 % vol. de W.

Se realizó un estudio microscópico más detallado para un mejor entendimiento de la microestructura que presentan los materiales procesados de este modo. En la Figura 4.27 se muestran las superficies de fractura observadas por MEB.



**Figura 4.27.** Micrografías de MEB correspondientes a la superficie de fractura de una muestra de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  con un contenido metálico del 2 % vol. de W (con alúmina precalcinada). (b), (c) y (d) son detalles de (a).

La fractura de estos materiales ha sido transgranular, una fractura limpia, como si se tratara de un vidrio, lo cual es un hecho bastante inusual para este tipo de materiales. Se observan 3 fases claras en la microestructura. En primer lugar se da una presencia de aglomerados de alúmina, con tamaños siempre inferiores a las 60 µm (tamaño por el cual se tamizó el polvo tras su calcinación y previo a realizar la composición con el metal). En estos aglomerados, como se puede observar en detalle en la Figura 4.27 (b), se observa que no contienen metal en su interior. También se observa

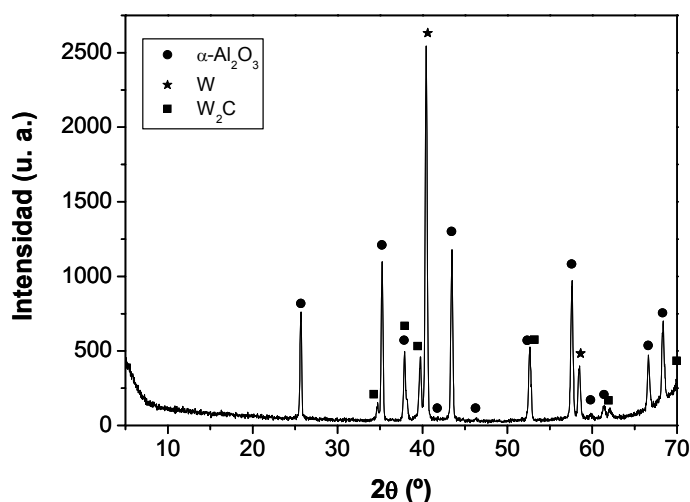
que el tamaño de grano de la alúmina en el interior del aglomerado está comprendido entre 300 nm y 1  $\mu m$ . Este tamaño es sensiblemente inferior al obtenido en compactos monolíticos de la misma alúmina en idénticas condiciones de SPS (1350°C/3min/100 MPa) (ver Figura 4.24). Esta notable diferencia en el tamaño de partícula, es claramente un indicio de que otros factores (por ejemplo, conductividad eléctrica) han jugado un papel determinante en el proceso de sinterización.

Se puede concluir que el haber eliminado el aditivo orgánico de la cerámica ha provocado que se aglomerasen los granos finos, por lo que las partículas metálicas se han depositado en el exterior de dichos aglomerados, como bien puede apreciarse en la micrografía de la Figura 4.27 (b). Por otro lado, en la Figura 4.27 (d), se observa la zona intersticial, en la que se puede apreciar la presencia de partículas metálicas depositadas sobre granos de alúmina que no se han llegado a aglomerar. Algunas de las nanopartículas de W han coalescido dando lugar a agregados de tamaños más grandes (en torno a 1  $\mu m$ ). Por último, en la Figura 4.27 (c) se observa la presencia de una estructura mucho más fina, en cuanto a tamaño de grano se refiere, que las descritas anteriormente. En esta zona, los tamaños de partícula, tanto de la cerámica como del metal, son nanométricos. No se ha producido la agregación ni el crecimiento del tamaño de partícula durante la sinterización.

Se realizó, de nuevo, un análisis por difracción de rayos X para comprobar si la formación de  $W_2C$  había tenido lugar en menor medida, es decir, si el aditivo orgánico de la alúmina de partida era el responsable de la sinterización no homogénea del material en el procesamiento descrito previamente. En la Figura 4.28 se muestra el difractograma obtenido para una muestra con un contenido del 2 % vol. de W.

Una vez más, se contempla la formación de  $W_2C$ , pero en menor medida que en el primero de los procesamientos (Figura 4.24). Este hecho pone de claro manifiesto que el aditivo de la alúmina es una fuente de C.

Dado que la estructura que presentan los materiales compuestos de  $Al_2O_3/W$  procesados de este modo ha dejado de ser nanométrica por la presencia de aglomerados, se decidió probar con un tercer procesamiento alternativo.



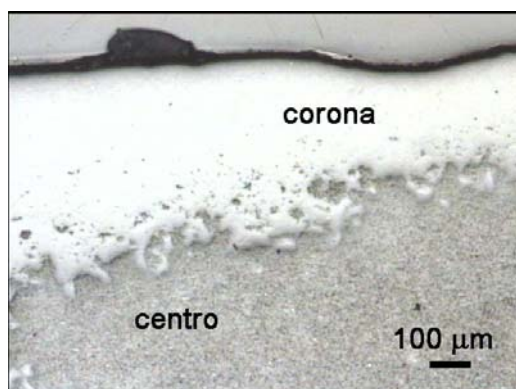
**Figura 4.28.** Difractograma de rayos X de sección transversal de una muestra de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  precalcificada con un 2 % vol. W.

#### 4.3.3.2. Pretratamiento térmico a la alúmina de partida seguido de molienda por atrición

Una vez calcinada la alúmina, en lugar de tamizarse  $<63\ \mu\text{m}$  antes de ponerla en suspensión alcohólica para sintetizar las nanopartículas de W en su superficie, se molió por atrición en etanol durante 30 minutos con bolas de alúmina. Se extrajeron las bolas del medio de molienda y a la suspensión resultante de alúmina en etanol, se le añadió la solución alcohólica de  $\text{WCl}_6$ , tal y como se ha descrito anteriormente.

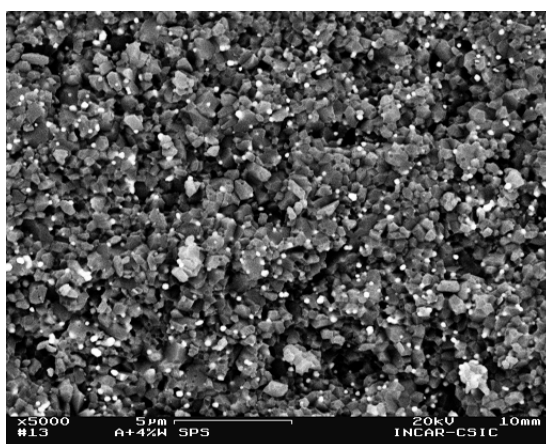
En la Figura 4.29 se muestra una micrografía de microscopía óptica de la sección transversal de la probeta de alúmina con el 4 % vol. W sinterizada por SPS y obtenida a través de esta tercera vía.

Como se puede observar en la micrografía, no se ha logrado la densificación homogénea del material. En este caso se ha obtenido el peor resultado de sinterización ya que el espesor de la parte densa es aún menor que el caso anteriormente expuesto en el apartado 4.3.1 (Figura 4.20).



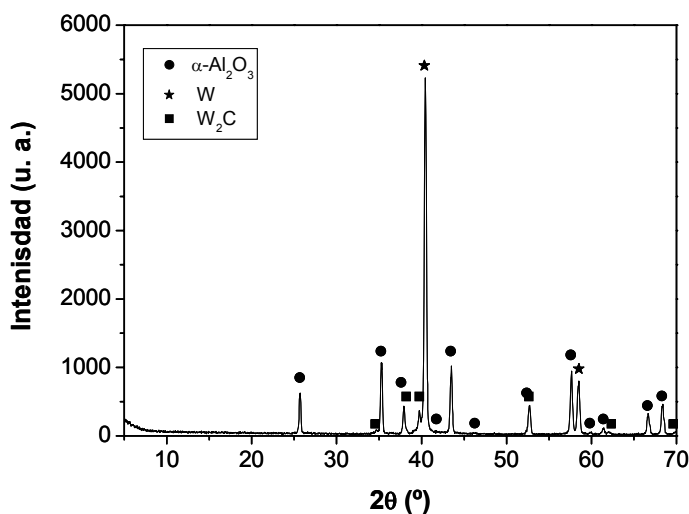
**Figura 4.29.** Micrografía de microscopía óptica de una muestra de  $Al_2O_3/4$  % vol. de  $nW$  sinterizada por SPS partiendo de la alúmina pretratada + atrición.

En la Figura 4.30 se muestra una micrografía de MEB de la superficie de fractura correspondiente a la misma probeta de la Figura 4.29. El tipo de fractura es intergranular y, en esta ocasión, no se ha observado el fenómeno de “*dynamic ripening*” descrito anteriormente.



**Figura 4. 30.** Micrografía de MEB correspondiente a la superficie de fractura de una muestra de  $Al_2O_3$  con un contenido metálico del 4 % vol. de  $W$  (con alúmina precalcínada + atrición).

Mediante difracción de rayos X, se volvió a detectar la formación de  $W_2C$  (Figura 4.31).



**Figura 4.31.** Difractograma de rayos X de sección transversal de una muestra de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  precalcina y molida por atrición con un contenido del 4 % vol. W.

En estos dos últimos procesamientos descritos, alternativos al inicialmente propuesto, la fuente de C tiene que estar constituida solamente por la difusión desde el molde de grafito hacia el interior de la probeta. Aunque no se sabe con exactitud la cantidad de  $\text{W}_2\text{C}$  que se ha formado con los distintos procesamientos, si se comparan las intensidades de los picos de difracción para los materiales obtenidos mediante los distintos procesamientos (Figuras 4.25, 4.28 y 4.31), se puede decir, que en este último caso, es donde menos  $\text{W}_2\text{C}$  se ha formado y aún así no se ha llegado a la sinterización del material.

#### 4.4. POSIBLES CAUSAS DE LA DENSIFICACIÓN NO HOMOGÉNEA DE ESTOS MATERIALES

Hay que buscar las causas que hayan forzado la sinterización no homogénea del material. Se encuentra reportado en la bibliografía que, con el SPS, se pueden generar unos gradientes de temperatura muy elevados en las muestras durante la sinterización, tanto más elevados cuanto mayor sea el tamaño de la muestra<sup>45,46</sup>. La conductividad térmica del grafito disminuye con la temperatura, por lo que el calentamiento de la muestra será menos homogéneo cuanto mayor sea la temperatura de sinterización requerida<sup>46</sup>. Debido a las altas velocidades con las que se lleva a cabo este proceso, puede que al material no le haya dado tiempo a sinterizar, pero el ciclo fue elegido por



ser el que presentaba la mayor contracción. Los gradientes de temperatura se pueden ver acentuados por la presencia de la corriente eléctrica dentro de la muestra. Se ha observado que la transmisión de calor en el interior de la probeta se produce por el efecto Joule. La cantidad de energía calorífica producida por una corriente eléctrica, depende directamente del cuadrado de la intensidad de la corriente, del tiempo que ésta circula por el conductor y de la resistencia que opone el mismo al paso de la corriente:

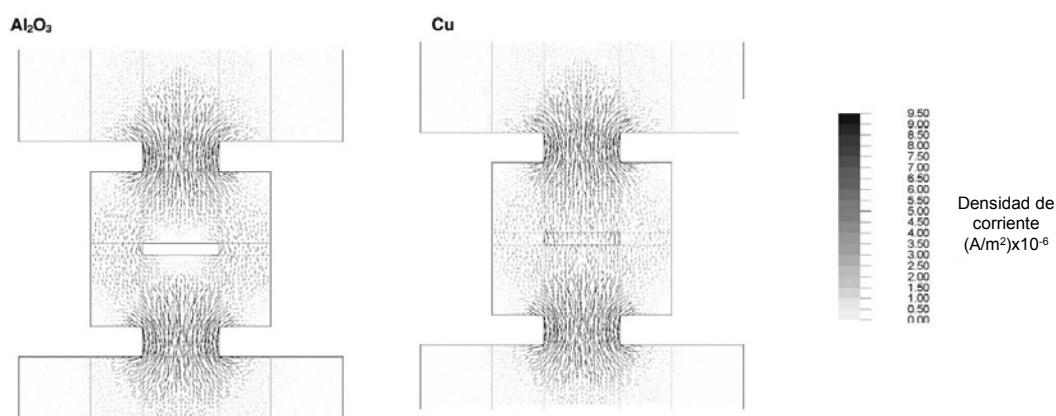
$$Q = I^2 \cdot R \cdot t \quad (4.6)$$

donde  $Q$  es la energía calorífica producida por la corriente,  $I$  es la intensidad de corriente que circula,  $R$  es la resistencia eléctrica del conductor y  $t$  es el tiempo.

La naturaleza de la muestra, su microestructura (tamaño y disposición de granos), y su condición de conductora, tanto térmica como eléctrica, es crucial para obtener un material totalmente denso por SPS.

En la Figura 4.32 se representan las distribuciones de corriente<sup>45</sup> en el SPS para muestras de distinta naturaleza, una muestra aislante ( $Al_2O_3$ ) y una conductora (Cu), cuando se aplica un voltaje de 5 V.

El hecho de que un material sea conductor eléctricamente va a favorecer mucho su sinterización ya que permitirá el paso de corriente a su través y, por tanto, mediante el efecto Joule, la muestra se calentará de un modo más homogéneo.



**Figura 4.32.** Distribución de corriente en el SPS para una muestra de  $Al_2O_3$  y una de Cu con un voltaje aplicado de 5V.

La impureza de C que se presenta en estos materiales, bien proceda de la propia alúmina o de la difusión desde el molde de grafito, juega un papel muy importante en la sinterización. En las zonas donde se encuentre localizado el carbono, se crean unas condiciones reductoras, que favorecen la difusión interfacial y el enlace<sup>47</sup> y, por tanto, la densificación. Este hecho justifica, en cierto modo, las sinterizaciones obtenidas para los materiales de  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{W}$  con variaciones en el procesamiento. En el primero de los casos que se han planteado, donde no se ha eliminado el aditivo de la alúmina, es donde existe una mayor presencia de C en el material. Es posible que todo el C procedente del aditivo haya reaccionado con las nanopartículas de W para dar  $\text{W}_2\text{C}$ . Con el aporte extra de C durante la sinterización, éste ha ido difundiendo y reaccionando a su paso con el metal. En la corona exterior de la probeta, la zona donde en principio la concentración de C es mayor, es posible que se haya quedado localizado como impureza, sin reaccionar, y que se hayan dado las condiciones reductoras propicias para la sinterización. Por otro lado, el C también es un buen conductor térmico, por lo que favorece la homogeneidad de temperaturas.

Para los materiales procesados con la alúmina pretratada, es decir, una vez eliminado el aditivo orgánico, la concentración de C que se espera en la muestras durante la sinterización es menor que en el caso anterior. De modo que es muy posible que no se hayan dado unas condiciones reductoras especiales ni siquiera en la zona más externa de la probeta (condiciones que se darían en el último de los procesamientos propuestos, donde la proporción de probeta densa era la menor de todos los casos estudiados). Destaca sorprendentemente que tan sólo se hayan conseguido densificar las muestras donde se daba la presencia de aglomerados de alúmina. En las microestructuras de este tipo se observa cómo alrededor de los mismos se ha concentrado todo el metal (Figura 4.26), es decir, se produce un fenómeno percolativo (se ha observado una caída de la resistividad eléctrica en estos materiales compuestos con respecto a la alúmina monolítica de 2 a 3 órdenes de magnitud, lo que indica que nos estamos aproximando al umbral de percolación) y se crea un camino conductor en torno a ellos que favorece el paso de la corriente eléctrica y, por tanto, el efecto Joule adquiere aquí mayor importancia (tal y como se ha ilustrado en la Figura 4.32). De este modo, en estos materiales aglomerados los gradientes de temperatura que cabe esperar serían menores (Figura 4.32) que cuando nos encontramos ante una microestructura

mucho más refinada (donde el paso de la corriente se encuentra mucho más limitado) y totalmente aislante.

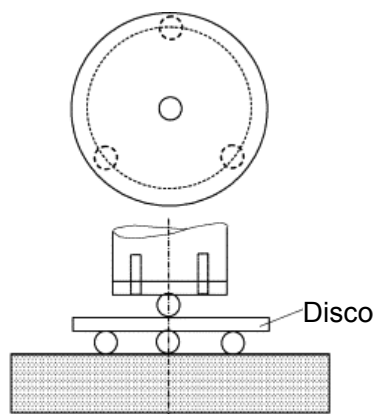
El procesamiento de estos nanomateriales, y, especialmente, el control de los parámetros que gobiernan la sinterización por SPS, aún están lejos de ser completamente racionalizados, lo que deja abierta la puerta para futuras investigaciones.

La cinética de la sinterización no se llega a comprender totalmente por la cantidad de parámetros que se ven involucrados en el proceso y, además, la difusión de carbono, que en este caso particular interviene como reactante, es un proceso externo e incontrolable. Hasta la fecha, esta técnica no se ha podido desarrollar con moldes de otra naturaleza que eviten la contaminación de los materiales.

#### 4.5. PROPIEDADES MECÁNICAS

Debido a todos los problemas encontrados con el procesamiento de estos materiales, tan sólo se han llegado a sinterizar probetas cilíndricas de 12 ó 20 mm de diámetro y 5 mm de altura, las propiedades mecánicas que se han evaluado en estos materiales han sido dureza y tenacidad.

En la actualidad, mediante una colaboración con el grupo del Prof. W. H. Tuan perteneciente a la escuela de Ciencia e Ingeniería de Materiales de la Universidad Nacional de Taiwan, se están evaluando otras propiedades mecánicas de estos materiales. Una vez sinterizados los materiales por SPS, los discos compactos obtenidos se emplean directamente en la determinación de las propiedades mecánicas sin necesitar un mecanizado en probetas prismáticas.



**Figura 4.33.** Esquema de la técnica de flexión biaxial.

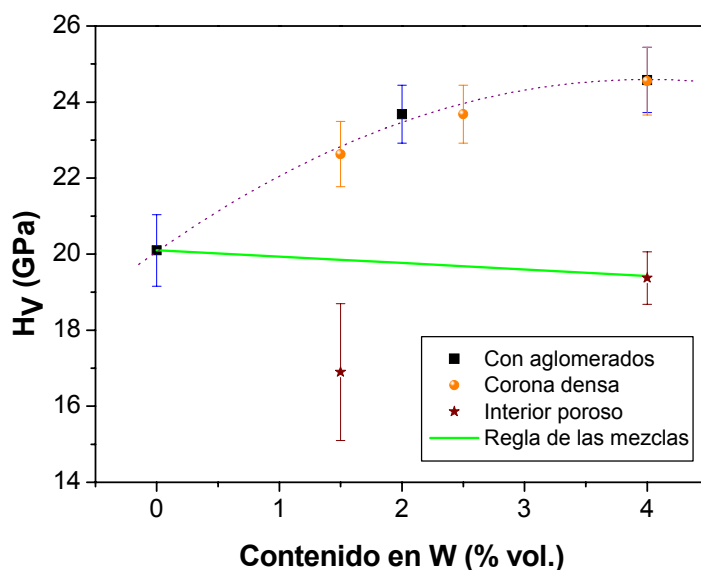
La medida de la tensión de rotura de las muestras se llevará a cabo (trabajo en curso) mediante una técnica de flexión biaxial<sup>48</sup> en una máquina universal de ensayos mecánicos (MTS 810, MTS Co., USA) tal y como se muestra en la Figura 4.33.

#### 4.5.1. DUREZA VICKERS

Los valores de dureza y tenacidad se determinaron por medio de un ensayo de indentación Vickers<sup>49</sup> (descrito el apartado 2.4.1 del Capítulo 2). Las indentaciones se realizaron sobre las superficies pulidas de los distintos materiales, estando perfectamente plano-paralelas las muestras para evitar deformaciones en las huellas originadas por la punta de diamante.

Para las medidas de dureza de cada muestra se han realizado 30 huellas en total, con carga de  $\sim 2$  N (200 gramos) y tiempo de aplicación de 10 seg.

En la Figura 4.34 se exponen los resultados de dureza obtenidos para materiales con diferentes contenidos metálicos y procesados de las 3 formas diferentes expuestas en el apartado anterior.



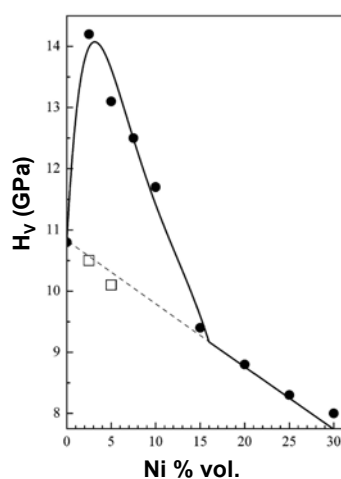
**Figura 4.34.** Dureza de los materiales compuestos de alúmina/W. La línea recta representa el valor que tomarían las durezas si su comportamiento siguiera la regla de las mezclas.

Tal y como se desglosa en la leyenda de la gráfica, los cuadrados representan la dureza de los materiales totalmente densos, es decir, aquéllos en los que se daba la presencia de aglomerados de alúmina (2 y 4 % vol. W). Los círculos representan la

dureza de las coronas densas de los materiales que no han sinterizado de forma homogénea, así como las estrellas se corresponden con las durezas de la parte interior de dichas probetas. El descenso brusco de la dureza de la zona interior con respecto a la exterior, es el reflejo de la porosidad interna de estos materiales. La línea recta es el valor teórico que tomaría la dureza si se cumpliera la regla de las mezclas.

Lo que se ha comprobado, de modo experimental, es que a medida que aumenta el contenido metálico también lo hace la dureza del material, hasta un máximo de unos 24.6 GPa para la composición del 4 % vol. de W (que es la composición con mayor contenido de metálico estudiada).

A la vista de las microestructuras presentadas (de forma más clara en la Figura 4.27), se puede decir que hay varios factores que contribuyen al valor final de la dureza. Por un lado, nos encontramos una fase aglomerada (de alúmina, principalmente, y algún agregado metálico) y, por otro lado, una fracción fina que verdaderamente contiene el material compuesto nanoestructurado. Además, habría que tener también en cuenta la fase de  $W_2C$  que se ha formado durante la sinterización en todos los materiales. Para el supuesto de compactos homogéneos nanoestructurados de  $Al_2O_3/nW$ , y teniendo en cuenta el modelo propuesto por Pecharromán *et al.*<sup>3</sup> para el endurecimiento por nanopartículas metálicas, valores máximos de  $H_v$  (>30 GPa) se podrían conseguir en un intervalo de concentraciones de nW reducido (2 – 3 % vol.) como por ejemplo en el caso de la 3Y-TZP/nNi (Figura 4.35).



**Figura 4.35.** Dureza de los compactos de 3Y-TZP/Ni ajustada por el modelo teórico propuesto por Pecharromán *et al.* La línea punteada simula la regla de las mezclas (materiales microestructurados).

En el caso del sistema  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{nW}$ , los materiales son heterogéneos, poseen aglomerados de alúmina, o son porosos. Por tanto, no se puede aplicar de forma directa el modelo teórico propuesto. No obstante, la tendencia que muestra la curva de la Figura 4.34 indica que los valores máximos de dureza que predice la teoría para este caso concreto ( $\sim 30$  GPa) no están muy alejados de los determinados experimentalmente, habida cuenta de particularidades microestructurales de las muestras estudiadas.

Los valores medidos experimentalmente de la dureza que se presentan en la Figura 4.34, en realidad vienen a ser valores promediados de las durezas que presentan cada una de las fases en el compuesto. Conociendo la proporción de aglomerados de alúmina presentes en el material y midiendo la dureza de los mismos, por medio de la regla de las mezclas se podría estimar la dureza de la fase no aglomerada en estos materiales compuestos:

$$H_{V\text{ media}} = f \cdot H_{V\text{ no aglomerado}} + (1 - f) \cdot H_{V\text{ Al}_2\text{O}_3} \quad (4.7)$$

donde  $f$  es el factor de llenado y  $H_V$  la dureza para las diferentes fases.

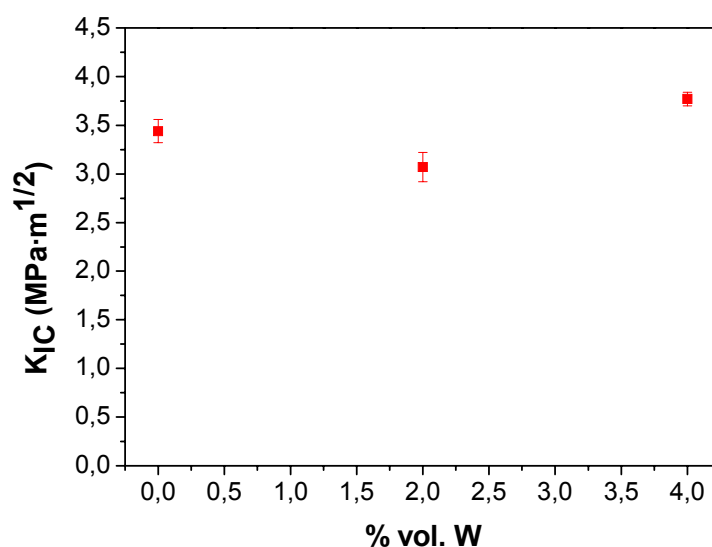
A partir de las micrografías de MEB se ha podido estimar que la proporción de aglomerados de alúmina en ambas muestras (con contenidos del 2 y 4 % vol W) era del 50 %. Si en la ecuación (4.7) se sustituyen los valores conocidos, es decir,  $f = 0.5$ ,  $H_{V\text{ media}}$  por su valor correspondiente recogido en la Figura 4.34 y la dureza de la alúmina de 21 GPa, entonces, los valores de dureza calculados para las fases no aglomeradas serían de, aproximadamente, 24 GPa para la muestra con el contenido metálico del 2 % vol. y 28 GPa para la muestra correspondiente al 4 % vol W. Sin embargo, en las fases no aglomeradas no todo el wolframio es nanométrico entonces, habría que desestimar la dureza que aporta la fracción de wolframio más gruesa, por lo que el contenido en wolframio realmente nanométrico sería menor que la concentración para la que en un inicio se prepararon las muestras. Además, habría que tener en cuenta la contribución a la dureza del  $\text{W}_2\text{C}$ , lo cual no es fácil de cuantificar. En el caso hipotético en el que se consiguiera obtener un material de alúmina/nW perfectamente disperso, y sin presencia de  $\text{W}_2\text{C}$ , los valores de dureza que se presentan en la Figura 4.34 deberían representar a materiales con contenidos metálicos menores que los que se les asocia en dicha figura,

es decir, la tendencia que se ve representada con la línea punteada debería estar desplazada hacia la izquierda (composiciones más diluidas) tal como se ha apuntado que predice la teoría y como se ha visto en sistemas homogéneos ( $3Y-TZP/nNi^3$ ,  $Al_2O_3/nNi^4$ , etc).

#### 4.5.2. TENACIDAD

Se ha medido la tenacidad de los materiales que han densificado totalmente. Estos valores han sido obtenidos por medio de indentaciones Vickers. La carga aplicada en este caso ha de ser mayor que la empleada para las medidas de dureza, de modo que se obtengan huellas sin desconchamiento y se generen grietas perfectamente desarrolladas a partir de cada uno de los vértices de la huella de indentación. En el caso de la tenacidad, las cargas aplicadas fueron de 98 N durante un tiempo de 10s.

Empleando estas condiciones de ensayo se obtuvieron huellas donde se cumplía que  $c \geq 2d$ , siendo  $c$  la mitad de la longitud de la grieta y  $d$  el radio de la huella de indentación.



**Figura 4.36.** Valores de tenacidad medidos experimentalmente para los materiales compuestos de  $Al_2O_3/W$  sinterizados por SPS.

En la Figura 4.36 se representan los valores de tenacidad obtenidos para la alúmina monolítica y para los compuestos de alúmina/W donde se alcanzó una total densificación del material, es decir, aquellos que contienen aglomerados de alúmina. La tenacidad de la alúmina no se degrada con la presencia de partículas metálicas y de

W<sub>2</sub>C. Ya que la tenacidad de los materiales compuestos no es superior a la de la alúmina monolítica, se puede concluir que los aglomerados metálicos vistos por MEB no tienen un tamaño lo suficientemente grande como para inducir algún mecanismo de reforzamiento (por ejemplo, el mecanismo de ligamentos resistentes visto en el sistema MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/μW, o el de deflexión de grieta) que provocara una menor propagación de las grietas aumentando, de este modo, la tenacidad del material.

En los materiales donde no se ha alcanzado una densificación aceptable no se han podido realizar medidas de tenacidad ya que, tanto la huella generada como el avance de la grieta, no se pueden medir fácilmente a causa de la porosidad e inducirían mucho error en el resultado.



## BIBLIOGRAFÍA

- <sup>1</sup> Moya J.S., Lopez-Esteban S., Pecharromán C., “The challenge of ceramic/metal microcomposites and nanocomposites”, *Prog. in Mat. Sci.*, 52, 1017-1090, (2007).
- <sup>2</sup> Siegel R.W., “Nanostructured materials -mind over matter-“, *Nanostruct. Mater.*, 3, 1-18, (1993).
- <sup>3</sup> Pecharromán C., Esteban-Betegón F., Bartolomé J.F., Richter G., Moya J.S., “Theoretical model of hardening in zirconia-nickel nanoparticle composite”, *Nanoletters*, 4 [4], (2004), 747-751.
- <sup>4</sup> Moya J.S., Rodriguez-Suarez T., Lopez-Esteban S., Pecharromán C., Diaz L.A., Torrecillas R., Nygren M., “Diamond-like hardening of Alumina/Ni nanocomposites“, *Adv. Eng. Mater.*, 9 [10], 898-901, (2007).
- <sup>5</sup> Nawa M., Sekino T., Niihara K., “Fabrication and mechanical behaviour of  $Al_2O_3/Mo$  nanocomposites”, *J. Mat. Sci.*, 29 [12], 3185-3192, (1994).
- <sup>6</sup> Bhattacharya P., Chattopadhyay K., “Nano  $Al_2O_3$ -Pb and  $SiO_2$ -Pb cermets by Sol-Gel technique and the phase transformation study of the embedded Pb particles”, *Nanostruct. Mat.*, 12, 1077-1080, (1999).
- <sup>7</sup> Sekino T., Etoh S., Choa Y.-H., Niihara K., “Microstructure and properties of oxide ceramic-based nanocomposites with transition metal nanoparticles”, *Mat. Res. Soc. Symposium- Proceedings*, 501, 289-294, (1998).
- <sup>8</sup> Oh S.T., Lee J.S., Niihara K., “Fabrication of Cu dispersed  $Al_2O_3$  nanocomposites using  $Al_2O_3/CuO$  and  $Al_2O_3/Cu$ -nitrate mixtures”, *Scripta Mater.*, 44, 2117-2120, (2001).
- <sup>9</sup> Ji Y., Yeomans J.A., “Processing and mechanical properties of  $Al_2O_3$ -5 vol. % Cr nanocomposites”, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 22, 1927-1936, (2002).
- <sup>10</sup> Naser J., Ferkel H., “Laser-induced synthesis of  $Al_2O_3/Cu$  nanoparticle mixture”, *Nanostruct. Mat.*, 12 (1), 451-454, (1999).
- <sup>11</sup> Sekino T., Niihara K., “Microstructural characteristics and mechanical properties for  $Al_2O_3$ /metal nanocomposites”, *Nanostruct. Mat.*, 6 (5), 663-666, (1995).
- <sup>12</sup> Yan H., Xu B.S., “Preparation of alpha- $Al_2O_3/W$  nanocomposites powder”, *J. Inorg. Mat.*, 18 (5), 1127-1130, (2003).

- <sup>13</sup> Sharma P.K., Varadan V.V., Varadan V.K., “A critical role of pH in the colloidal synthesis and phase transformation of nano size  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  with high surface area”, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 23, 659-666, (2003).
- <sup>14</sup> Levin I., Brandon D., “Metastable Alumina Polymorphs: Crystal Structures and Transition Sequences”, *J. Am. Ceram. Soc.*, 81 [8], 1995-2012, (1995).
- <sup>15</sup> <http://www.textoscientificos.com/quimica/alumina/dislocaciones-reticulo-corindon>
- <sup>16</sup> López Gómez M. E., “Síntesis coloidal de materiales compuestos nanoestructurados con matrices de alúmina y de aluminio mediante la utilización de alcóxido de circonio”, *Tesis Doctoral*, Universidad de Oviedo, Oviedo (2006).
- <sup>17</sup> Hing P., “The Strength and Fracture Properties of dense sintered Alumina-Tungsten Cermet Materials”, *Science Of Ceramics*, 12, 521-528, (1984).
- <sup>18</sup> Sekino T., Niihara K., “Fabrication and mechanical properties of fine-tungsten-dispersed alumina-based composites”, *J. Mat. Sci.*, 32, 3943-3949, (1997).
- <sup>19</sup> Sekino T., Niihara K., “Microstructural characteristics and mechanical properties for  $\text{Al}_2\text{O}_3$ /Metal nanocomposites”, *Nanostruct. Mat.*, 6, 663-666, (1995).
- <sup>20</sup> Kotek V., “Metal Ceramic  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Tungsten Composites”, *Euro-Ceramics II-Vol. II, Structural ceramics and composites*, 1685-1690, (1993).
- <sup>21</sup> Hing P., “Spatial Distribution of Tungsten on the Physical Properties of  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -W Cermets”, *Science Of Ceramics*, 12, 87-94, (1984).
- <sup>22</sup> Morinaga K., Masuda H., Hayashi K., “Fabrication of metal/oxide ceramic functionally graded materials by slip casting”, *Interfacial Science in Ceramic Joining*, 393-398, (1998).
- <sup>23</sup> Ishibashi H., Hayashi K., Takebe H., Morinaga K., “Slip Casting of Continuous Functionally Gradient Materials”, *J. Ceram. Soc. Jap.*, 101 (7), 818-820, (1993).
- <sup>24</sup> Masuda H., Hayashi K., Morinaga K., “Fabricaron of Continuous Functionally Graded Materials (FGMs) by Slip Casting Method”, *6th Internacional Symposium on Ceramic Materials and Components for Engines*, 341-346, (1997).
- <sup>25</sup> Fripiat J.J., Alvarez L.J., Sánchez J.S., Martínez Morales E.M., Saniger J.M., Sánchez N.A., “Simulation of the infrared spectra of transition aluminas from direct measurement of Al coordination and molecular dynamics”, *App. Catal. A: General*, 215 [1-2], 91-100, (2001).

- <sup>26</sup> Wefers K., Misra C., "Oxides and Hydroxides of Aluminium"; *ALCOA Technical paper 19*: Revised: Alcoa Laboratorios: Pittsburgh, PA, 1987.
- <sup>27</sup> Moya J.S., Pask J.A., "Influence of Surface Silica Impurities on the Sintering Behavior of Alumina Powders", *Mat. Sci. Monographs*, 10, 440-448, (1982).
- <sup>28</sup> Moya J.S., Rubio J., Pask J.A., "Electrophoretic Behavior of Silica-Bearing Alumina Surfaces", *Ceram. Bull.*, 59 [12], 1198-1200, (1980).
- <sup>29</sup> Wang G., Sarkar P., Nicholson P., "Influence of Acidity on the Electrostatic Stability of Alumina Suspensions in Ethanol", *J. Am. Ceram. Soc.*, 80 [4], 965-972, (1997).
- <sup>30</sup> Sakka. S. "Handbook of Sol-Gel Science and Rechnology: Processing, Characterization and Applications" Vol. I, *Springer*, 66-69, (2005)
- <sup>31</sup> Badilescu S., Ashrit P.V., "Study of sol-gel prepared nanostructured  $WO_3$  thin films and composites for electrochromic applications", *Solid State Ionics*, 158 (1), 187-197, (2003).
- <sup>32</sup> Yamaguchi O., Tomihisa D., Kawabata H., Shimizu K., "Formation and Transformation of  $WO_3$  Prepared from Alkoxide", *J. Am. Ceram. Soc.*, 70 [5], C-94-C-96, (1987).
- <sup>33</sup> Judeinstein P., Livage J., "Sol-Gel Synthesis of  $WO_3$  Thin Films", *J. Mater. Chem.*, 1 (4), 621-627, (1991).
- <sup>34</sup> Nishide T., Sawada Nishide T., Sawada ., Habu T., Senda T., " A Thermal analysis study of tungsten oxide gels", *Termochimica Acta*, 278, 91-97, (1996).
- <sup>35</sup> Khodzhemirov V.A., Yevdokimova V.A., Cherednichenko V.M., "Reaction of  $WCl_6$  with alcohols ans the activity of the resulting catalysts in polymerization of cyclopentene", *Polymer Science U.S.S.R.*, 18 (3), 581-588, (1976).
- <sup>36</sup> Klejnot O.J., "Chloride Alkoxides of Pentavalent Tungsten", *Inorg. Chem.*, 4, 1668-1670, (1965).
- <sup>37</sup> Venables D.S., Brown M.E., "Reduction of tungsten oxides with carbon monoxide", *Termochimica Acta*, 285, 361-382, (1996).
- <sup>38</sup> Dunmead S.D., Moore W.G., "Low temperature method for synthesizing micrograin tungsten carbide", *United States Patent 5372797*, December (1994).

- <sup>39</sup> Smolik G.R., Pawelko R.J., Anderl R.A., Petti D.A. "Oxidation and volatilization from tungsten brush high heat flux armor during steam exposure", *Fusion Eng. and Design*, 54, 583-591, (2001).
- <sup>40</sup> Blendell J.E., Carter W.C., Handwerker C.A., "Faceting and Wetting Transitions of Anisotropic Interfaces and Grain Boundaries", *J. Am. Ceram. Soc.*, 82 [7], 1889-1900, (1999).
- <sup>41</sup> Petroff P., Sheng T.T., Sinha A.K., Rozgonyi G.A., Alexander F.B., "Microstructure, growth, resistivity, and stresses in thin tungsten films deposited by rf sputtering", *J. Appl. Phys.*, 44, 2545-2554, (1973).
- <sup>42</sup> Liu J., Shen Z., Nygren M., Su B., Button T.W., "Spark Plasma Sintering Behaviour of Nano-Sized (Ba, Sr)TiO<sub>3</sub> Powders: Determination of Sintering Parameters Yielding Nanostructured Cermics", *J. Am. Ceram. Soc.*, 89 [9], 2689-2694, (2006).
- <sup>43</sup> Shen Z., Nygren M., "Microstructural Prototyping of Ceramics by kinetic Engineering: Applications of Spark Plasma Sintering", *The Chemical Record*, 5, 173-184, (2005).
- <sup>44</sup> Bartolomé J.F., Pecharromán C., Moya J.S., Martín A., Pastor J.Y., Llorca J., "Percolative mechanism of sliding wear in alumina/zirconia composites ", *J. Eur. Ceram. Soc.*, 26 (13), 2619-2625, (2006).
- <sup>45</sup> Anselmi-Tamburini U., Gennari S., Garay J.E., Munir Z.A., "Fundamental investigations on the spark plasma sintering/synthesis process II. Modelling of current and temperature distributions", *Mats. Sci. and Eng. A*, 394, 139-148, (2005).
- <sup>46</sup> Dobedoe R.S., West G.D., Lewis M.H., "Spark plasma sintering of ceramics: underestimating temperature distribution enables more realistic comparison with conventional sintering", *Advances in Applied Ceramics*, 104, 110-116, (2005).
- <sup>47</sup> Zdaniewski, W.A., Kirchner H.P., "Joining of Alumina Ceramic by Inducing Localized Reducing Conditions", *J. Am. Ceram. Soc.*, 70 [1], C-4 – C-6, (1987).
- <sup>48</sup> Shetty D.K., Rosenfield A.R., McGuire P., Bansal G.J., Duckworth W.H., "Biaxial Flexure Tests for Ceramics", *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 59, 1193-1197, (1980).
- <sup>49</sup> Quinn J.B., Quinn G.D., "Indentation brittleness of ceramic: a fresh approach", *J. Mater. Sci.*, 32, 4431-4346, (1997).

## *CAPÍTULO 5*

### *SISTEMA $Al_2O_3/nNi$*

---



## 5.1. INTRODUCCIÓN

En este capítulo se va a abordar el estudio del sistema alúmina/nNi. Los materiales compuestos basados en una matriz de alúmina están siendo estudiados ampliamente en los últimos años y, en concreto, la combinación alúmina-níquel, por lo que resulta fácil encontrar publicaciones que reflejen diversas formas de procesamiento y consolidación del material tanto a nivel micro como nanométrico<sup>1-20</sup>.

Dado que el objetivo fundamental de este trabajo de tesis consiste en obtener materiales superduros y, basándonos en la experiencia previa adquirida en el grupo con el reforzamiento de una matriz de circonita con nanopartículas de Ni<sup>21</sup>, se decidió empezar a estudiar el sistema alúmina-Ni a nivel nanométrico, ya que la escala micrométrica ha sido estudiada previamente por diferentes autores<sup>2-30</sup>, y en especial, con gran profundidad, por el Profesor Tuan y sus colaboradores<sup>31-38</sup>.

Este material compuesto presenta una gran versatilidad en cuanto a posibles aplicaciones se refiere. Por un lado, los sistemas nanoparticulados no presentan el mismo comportamiento que los microestructurados, y, además, la presencia de porosidad, que en el caso de materiales estructurales no sería beneficiosa por incurrir en un empeoramiento en sus propiedades mecánicas, en otros casos, como por ejemplo en los aerogeles<sup>39,40</sup>, le confiere unas buenas características para cumplir especificaciones en el campo de la catálisis<sup>41-45</sup> y energético<sup>46</sup> (para su uso en pilas de combustible). Las nanopartículas de Ni están siendo empleadas para almacenamiento de  $H_2$  soportadas sobre nanotubos de carbono<sup>47</sup> o sobre algún óxido metálico como, por ejemplo, los de Mg<sup>48</sup> y Fe<sup>49</sup>. También se emplean estos materiales compuestos con propiedades catalíticas en filtros cerámicos<sup>50</sup>.

Otra aplicación muy interesante de los compuestos de alúmina-Ni en la que se viene trabajando desde hace aproximadamente tres décadas la encontramos también dentro del ámbito de la energía, en concreto en paneles solares, como parte de los dispositivos absorbentes de la radiación<sup>51-55</sup>.

También se ha podido encontrar la presencia de estos materiales en herramientas de corte. Hasta hace algunas décadas era muy difícil conseguir una herramienta constituida solamente por un material cerámico y un metal, debido a que la alúmina es químicamente inerte y, además, las altas energías interfaciales presentes entre la

alúmina y los metales repercuten en que el metal no moje bien a la cerámica<sup>56</sup>. Una técnica que se había venido usando para promover el mojado en muchos campos es el empleo de unos agentes de mojado. Si se incorporaba al medio una pequeña cantidad de dichos agentes, éstos difundían a lo largo de la interfase, rebajando de este modo la energía libre en la superficie y en todo el sistema en general. Pero en la literatura no se encuentran referencias que indiquen que se hubieran podido fabricar con éxito herramientas basadas en cermets (materiales compuestos cerámica-metal) de matriz alúmina. Una posible solución que se planteaba era la producción de una fase intermedia entre la alúmina y el metal, que presentara afinidad por los dos, y que fuera capaz de unirlos mediante un enlace fuerte. Así, la alúmina se podría recubrir con una fase metálica y, como consecuencia, se obtendría un material compuesto adecuado para convertirse en herramienta de corte. Todos estos factores motivaron a Suh y Fillion<sup>56</sup>, en el año 1980, a emplear circona en el sistema alúmina-níquel (como consecuencia de la pobre adhesión de los recubrimientos sobre la alúmina sinterizada), llegando a conseguir fabricar herramientas de corte uniendo la alúmina a una aleación de Ni-Zr.

En la actualidad, el diseño de nuevos materiales con durezas comparables a las del diamante supone un reto a superar para científicos e ingenieros. El problema que se trata de solventar es que el diamante reacciona con el Fe, Ti y Si, de modo que no puede ser usado, por ejemplo, para el mecanizado del acero. Esta fuerte limitación ha promovido la síntesis de otros materiales alternativos superduros como los carburos, nitruros y boruros. Todos estos materiales tienen algo en común, y en concreto se trata de los enlaces covalentes direccionales que presentan, a la vez que poseen unos módulos de cizalladura muy elevados<sup>57</sup>. Sin embargo, la síntesis de estos materiales intrínsecamente duros requiere unas condiciones extremas, como, por ejemplo, altas temperaturas y presiones<sup>58</sup>. Por tanto, se han dedicado grandes esfuerzos en el desarrollo de materiales superduros basados en la singularidad que presentan las propiedades de las nanopartículas<sup>59</sup>. Recientemente, Pecharromán *et al.*<sup>21</sup> han propuesto un modelo teórico para el endurecimiento basado en las inusuales propiedades que presentan los nanocristales, el efecto Hall-Petch y la teoría de la percolación.

A lo largo de este capítulo se explicarán con detalle el procesamiento desarrollado y las diferentes caracterizaciones realizadas a los materiales de alúmina-Ni,



así como el estudio realizado a este sistema con la adición de una tercera fase de TiC para poder convertirse en una herramienta de corte.

## 5.2. OBTENCIÓN DE LOS MATERIALES COMPUESTOS DE ALUMINA/ $nNi$

### 5.2.1. CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES DE PARTIDA

Como materiales de partida se utilizaron polvos comerciales de  $\alpha-Al_2O_3$  y una sal precursora de níquel para conseguir el recubrimiento de la cerámica con nanopartículas metálicas, en concreto  $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ . La alúmina comercial empleada ha sido la misma que en el caso de los materiales compuestos de  $\alpha-Al_2O_3/nW$  (TAIMEI TM-DAR), por lo que los datos correspondientes a su caracterización se omiten en este capítulo por haber sido ya expuestos en el Capítulo 4 (apartado 4.2.1).

#### A) ANÁLISIS QUÍMICO

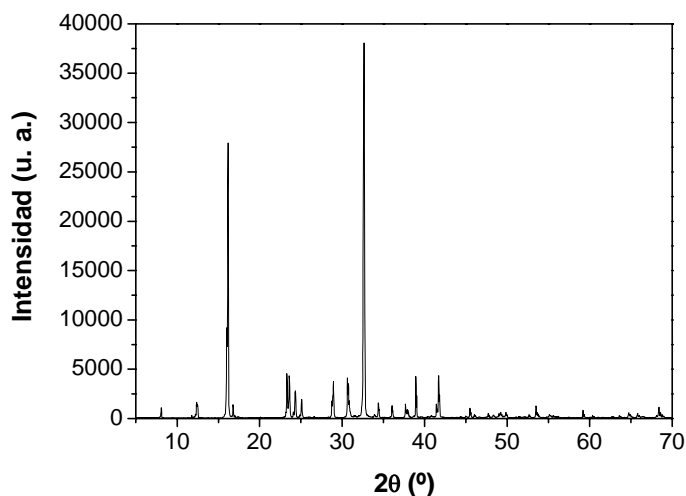
En la siguiente tabla se expone el análisis químico del polvo comercial empleados para la síntesis de las nanopartículas de níquel. Los datos han sido proporcionados por la casa comercial.

**Tabla 5.1.** *Análisis químico del polvo de  $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$*

<b><math>Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O</math> pureza &gt; 99.99 % (MERCK, Alemania)</b>									
<b>Análisis químico (% peso)</b>									
Cl	SO <sub>4</sub>	Ca	Co	Cu	Fe	Na	NH <sub>4</sub>	Pb	Zn
<0.001	<0.005	<0.005	<0.005	<0.001	<0.001	<0.005	<0.005	<0.001	<0.001

#### B) DIFRACCIÓN DE RAYOS X

El diagrama de difracción de rayos X del polvo de  $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ , precursor de las nanopartículas metálicas, se muestra en la Figura 5.1. Los picos registrados se corresponden con el n° de ficha ICDD: 25-0577



**Figura 5.1.** Difractograma de rayos X del  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  comercial utilizado.

## 5.2.2. PROCESAMIENTO Y CARACTERIZACIÓN DEL POLVO

### 5.2.2.1. Procesamiento del polvo compuesto nanoestructurado de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{nNi}$

El procesamiento seguido para la obtención de polvos compuestos nanoestructurados de  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{nNi}$  ha sido el denominado “ruta de las sales”. Este procesamiento ha sido empleado con anterioridad en el sistema 3Y-TZP/nNi<sup>60,61</sup>, mediante el cual se consiguieron polvos mixtos cerámica-nanometal de zircona tetragonal estabilizada con un 3 % molar de Ytria con nanopartículas de níquel, partiendo de una sal.

La elección de la sal no fue al azar. La Dra. Esteban Betegón<sup>60</sup> realizó un amplio estudio con varias sales: cloruro de níquel, acetato de níquel y nitrato de níquel hexahidratado. Las sales seleccionadas tenían que ser solubles en etanol, ya que se buscaba un secado rápido de la suspensión inicial, preparada con el fin de que la sal metálica precipitara sobre los centros activos de la cerámica. Una rápida precipitación era necesaria para favorecer la nucleación en detrimento del crecimiento de los precipitados precursores de las nanopartículas metálicas. El  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  fue la sal seleccionada, ya que permitía obtener unos tamaños de nanopartícula finales adecuados para los propósitos del endurecimiento de la matriz. Las nanopartículas no podían presentar un tamaño de grano demasiado pequeño ya que, en el último paso de consolidación del material (sinterización), a las temperaturas que había que alcanzar en

el horno para densificar el compuesto (1415°C), las nanopartículas de Ni fundían y coalescían entre sí, formando unos agregados de gran tamaño en el compuesto final que hacían decaer el valor de la dureza. Este hecho se puso de claro manifiesto cuando, con el empeño de conseguir nanopartículas metálicas cada vez más pequeñas, se varió un parámetro del procesamiento propuesto (secado a 100°C) y se decidió aumentar la temperatura de secado hasta los 300°C. Los resultados en el polvo compuesto nanoestructurado fueron satisfactorios, pero por técnicas de sinterización convencional no se consiguió densificar el material sin la presencia de los agregados metálicos en la microestructura<sup>62</sup>.

El empleo del nitrato de níquel hexahidratado para el dopado de alúmina ha sido estudiado por varios autores, por lo que es común encontrar referencias en la bibliografía<sup>2,25,41,42,50,63,64</sup>.

Se han preparado materiales con concentraciones del 1, 1.5, 2.5, 3, 5, 7.5, 10 y 16 % volumen de Ni en el compuesto final. El método seguido para la preparación de nanopartículas metálicas de Ni sobre una matriz cerámica de alúmina se describe a continuación. El primer paso consiste en la disolución total de la sal precursora metálica en etanol. A esta disolución resultante se le añade el polvo de alúmina y se homogeneiza durante 24 horas en contenedores de polietileno con la ayuda de bolas de alúmina que, por un lado, promueven la mezcla íntima de los componentes integrantes de la suspensión y, por otro, ejercen un papel de molienda débil, pudiendo deshacer los posibles aglomerados presentes. Transcurridas las 24 horas de homogeneizado, se procede a la etapa de secado. Para ello, la suspensión se vierte sobre un crisol precalentado a 120°C y, rápidamente, se introduce en una estufa (a la misma temperatura) hasta que la suspensión queda completamente seca. El tiempo de secado es un parámetro clave ya que si éste es demasiado elevado podría producirse el crecimiento de la sal en una solución sobresaturada sobre las partículas cerámicas, formándose grandes monocristales. Por este motivo, se ha elegido el etanol como medio líquido para la homogeneización. El uso de la cápsula precalentada favorece que el proceso de secado comience justo en el mismo instante en que la suspensión entra en contacto con la superficie de la cápsula. Además, el tamaño de las cápsulas ha sido adecuado de acuerdo al volumen de suspensión a secar, de modo que toda la suspensión se extienda sobre la misma, en una capa fina, sin llegar a cubrirla en su totalidad. De

este modo se produce un secado rápido y se evitan fenómenos de segregación durante el mismo.

Una vez seca la suspensión, se rompen los aglomerados con la ayuda de un mortero de ágata y el polvo resultante se calcina a 400°C dos horas, de modo que la sal de Ni que precipita sobre la matriz se descompone dando lugar al óxido de Ni. A continuación, el polvo mixto de  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{NiO}$ , se pasan por un tamiz de 32  $\mu\text{m}$  para romper los aglomerados y se somete a un tratamiento reductor (a 500°C dos horas en atmósfera de 90%Ar/10%H<sub>2</sub>) donde el óxido metálico se reduce a metal. Podría pensarse en la opción de reducir “*in situ*” el óxido de Ni durante la consolidación del material, pero no sería una buena opción si lo que se pretende conseguir es un material denso ya que, en el paso de NiO a Ni se produciría una contracción del volumen que al final se traduciría en un aumento de la porosidad ( $d_{\text{Ni}}=8.9 \text{ g/cm}^3$  y  $d_{\text{NiO}}=6.8 \text{ g/cm}^3$ ).

Finalmente, los polvos nanoestructurados de  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}$  están listos para ser sinterizados por sinterización convencional (ver Anexo 2) o SPS. En la Figura 5.2 se recoge de manera esquemática el método de preparación del polvo nanoestructurado de alúmina-Ni.

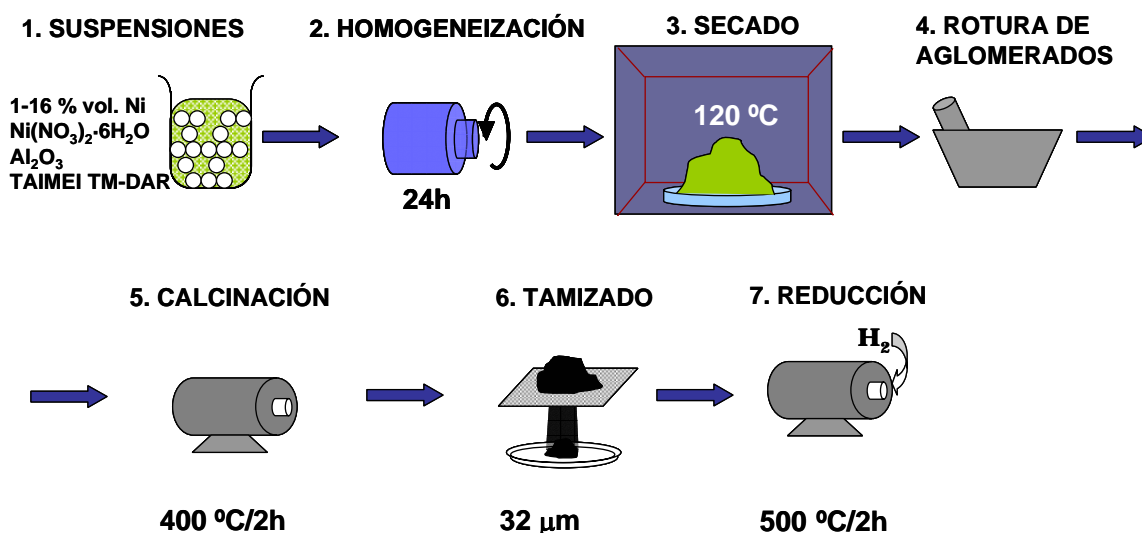
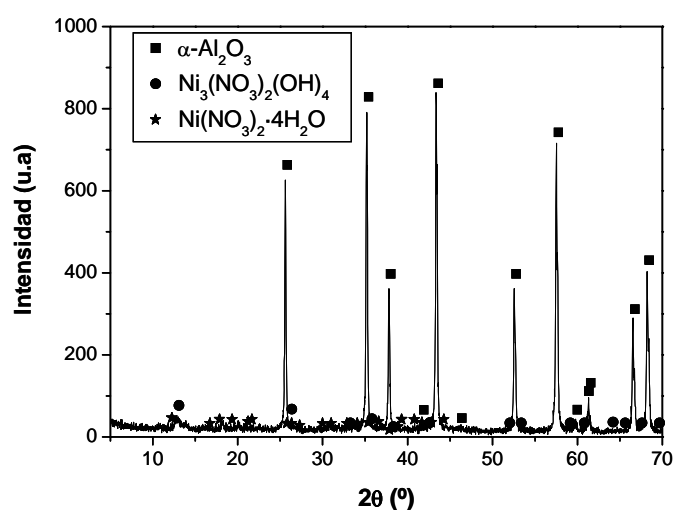


Figura 5.2. Proceso de obtención del polvo compuesto nanoestructurado cerámica-metal.

Los tratamientos térmicos que se realizan en este procesamiento han sido seleccionados de modo que se sometiera al polvo a temperaturas lo menores posibles

(para evitar en crecimiento innecesario del tamaño de partícula) pero obteniendo siempre el compuesto deseado. En cada síntesis se ha controlado, con la ayuda de la técnica de difracción de rayos X, que los productos intermedios eran los buscados.

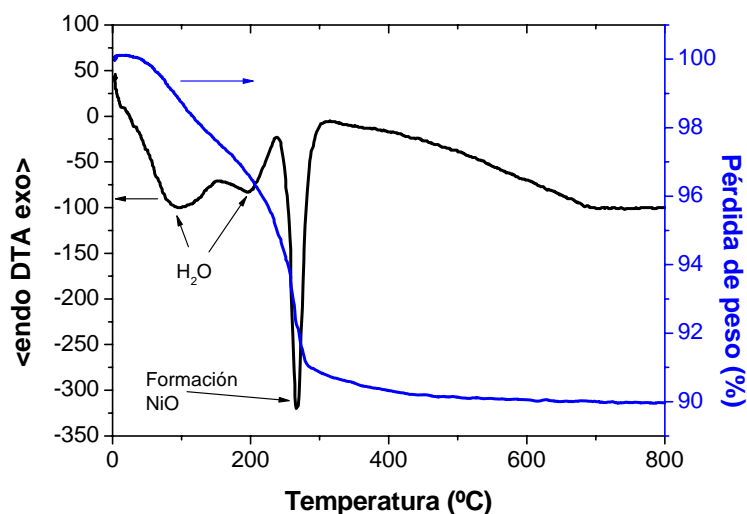
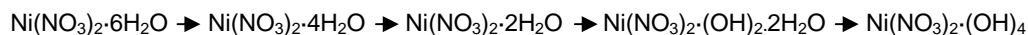
Con el proceso de secado se consigue precipitar nitratos de Ni (compuestos hidratados o hidroxilados) sobre la superficie de la alúmina. En la Figura 5.3 se muestra el difractograma de rayos X obtenido tras el secado de una suspensión preparada para un contenido final del 2.5 % vol. de Ni.



**Figura 5.3.** Difractograma de rayos X obtenido para el polvo tras el secado de una suspensión a 120 °C preparada para un contenido final del 2.5 % vol. Ni.

Se realizó un análisis térmico diferencial (ATD) y termogravimétrico (TG) que permitió conocer la temperatura de calcinación más apropiada para descomponer los precursores anteriores a óxido de níquel. En la figura 5.4 se recogen las curvas de dicho análisis. En primer lugar se observa un proceso endotérmico entre los 100 y 200°C, asociado a las deshidrataciones del agua adsorbida en la matriz de la alúmina y del nitrato de níquel (II) hidratado, respectivamente. Se evidencia la presencia de un pico endotérmico, bien definido a unos 275°C que corresponde a la descomposición térmica de  $Ni(NO_3)_2(OH)_4$  a  $NiO$ .

Este resultado está de acuerdo con lo publicado por J. Estellé *et al.*<sup>65</sup>, donde se propone la siguiente secuencia de descomposición del nitrato de níquel (II) hexahidratado cuando se calienta isotérmicamente a 100°C a presión atmosférica:

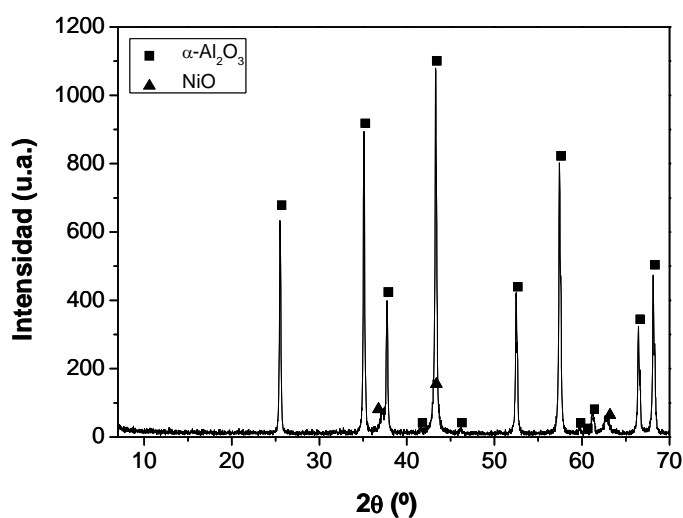


**Figura 5.4.** Curvas de ATD y TG de una muestra de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  con nitrato de níquel (II) hexahidratado preparada para un contenido final del 2.5 % vol. Ni.

Dado que durante el proceso de secado el nitrato de níquel (II) tetrahidratado que precipita sobre la superficie de la alúmina se ve sometido a una temperatura de 120°C, es de esperar la presencia de  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2(\text{OH})_4$ , que se confirma con el análisis térmico diferencial (ATD) y termogravimétrico (TG).

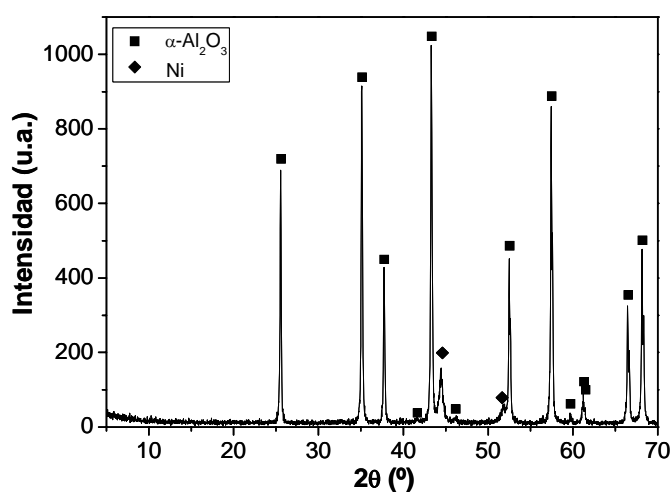
Teniendo en cuenta los resultados del ATD, la temperatura elegida para la calcinación de los compuestos de Ni depositados sobre la alúmina fue de 400°C durante dos horas.

Se comprobó por difracción de rayos X (Figura 5.5) que dicha temperatura y tiempo de calcinación habían sido suficientes para descomponer todos los nitratos de Ni a óxido de Ni (II) para todas las composiciones preparadas.



**Figura 5.5.** Difractograma de rayos X de una muestra de  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{NiO}$  preparada para un contenido final de Ni del 2.5 % en vol. calcinada a 400°C/2 h.

Una vez calcinado el polvo mixto de  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{NiO}$ , se pasó a través de un tamiz de nylon de 32  $\mu\text{m}$  para eliminar la posible presencia de los aglomerados menos compactos<sup>66</sup>. Por último, fue sometido a un tratamiento térmico reductor de 500°C durante 2 horas en atmósfera controlada de 90%Ar/10% $\text{H}_2$ , de modo que todo el óxido de níquel (II) se transformó en Níquel metálico, tal y como se observa en la Figura 5.6.

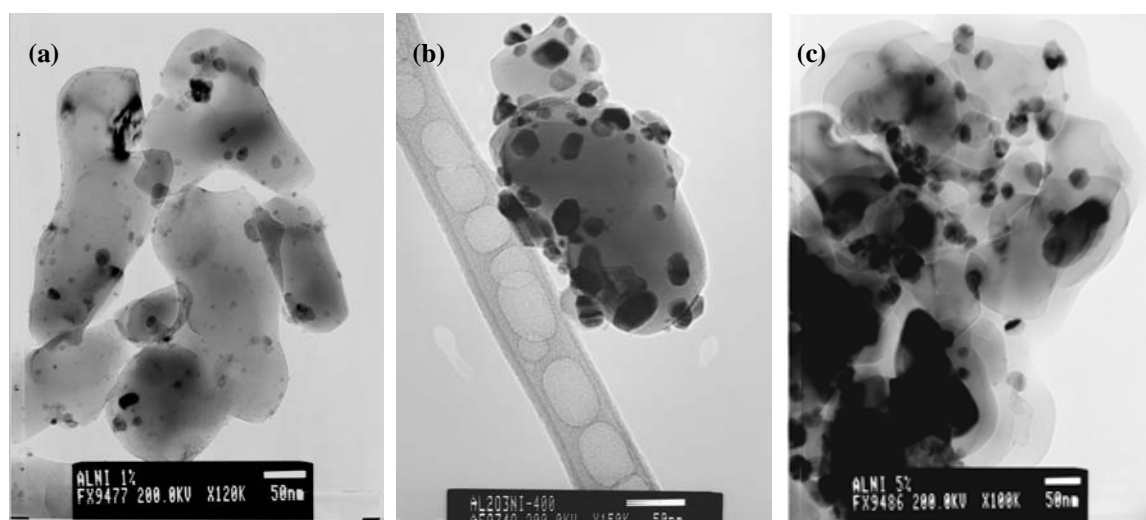


**Figura 5.6.** Difractograma de rayos X de una muestra de alúmina/Ni obtenida a partir de nitrato de níquel (II) hexahidratado, tras un proceso de calcinación y reducción. El contenido en Ni de la muestra es 2.5 % vol.

### 5.2.2.2. Caracterización del polvo compuesto nanoestructurado de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{nNi}$

Una vez procesado el polvo, se analizó por medio de microscopía electrónica de transmisión (MET) convencional o de alta resolución la forma, tamaño y dispersión de las nanopartículas de níquel sobre los granos cristalinos de la matriz de alúmina. En las Figuras 5.7 y 5.8 se muestran las imágenes obtenidas en este estudio microscópico para las diferentes composiciones. En ellas se puede apreciar cómo las nanopartículas de níquel se encuentran homogéneamente distribuidas sobre la superficie de la alúmina.

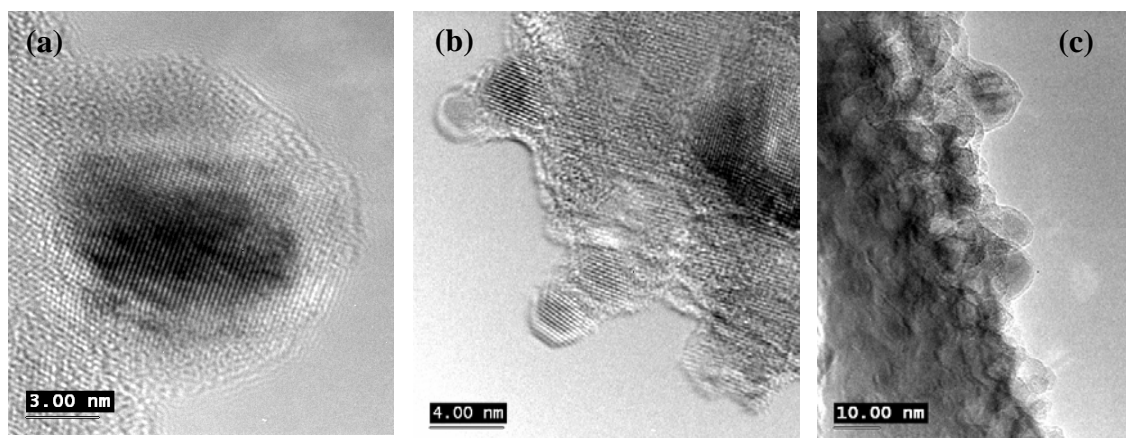
A partir de estas micrografías se puede observar que el tamaño de las nanopartículas de Ni aumenta con la concentración. Esto es debido a que, una vez precipitadas las partículas del precursor de Ni sobre los centros de nucleación de la superficie de la alúmina, se produce el crecimiento de éstos con la concentración<sup>67</sup>.



**Figura 5.7.** Imágenes de MET de muestras en polvo de alúmina/Ni de las composiciones (a) 1 % vol., (b) 2.5 % vol. y (c) 5 % vol.

Para ver con una mayor nitidez la interfase cerámica metal, así como el tipo de crecimiento de las nanopartículas sobre la matriz, se ha recurrido a la microscopía electrónica de transmisión de alta resolución. En la siguiente figura se pueden observar nanopartículas de níquel correspondientes a la composición del 1 % vol.





**Figura 5.8.** Imágenes de MET de alta resolución de muestras en polvo de alúmina/Ni de la composición 1 % vol. En la figura (c), además de las nanopartículas de Ni se puede observar la superficie de la alúmina.

En estas imágenes se puede ver cómo las nanopartículas metálicas presentes en el polvo tienen unas dimensiones muy reducidas, entre 3 y 10 nm (aunque la Figura 5.7 (a) se puede apreciar alguna de tamaño algo mayor de aproximadamente 25 nm). En la Figura 5.8 (c), se puede observar también que la alúmina presenta una cierta rugosidad o textura en su superficie. No se ha observado crecimiento epitaxial, como en el caso de  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{nW}$  (Capítulo 4), en este sistema de  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}$  ocurre un proceso de nucleación y crecimiento similar al observado en otros sistemas, como por ejemplo,  $\text{CdS}/\text{ópalo}$ <sup>68</sup>.

### 5.2.3. SINTERIZACIÓN POR SPS (“SPARK PLASMA SINTERING”)

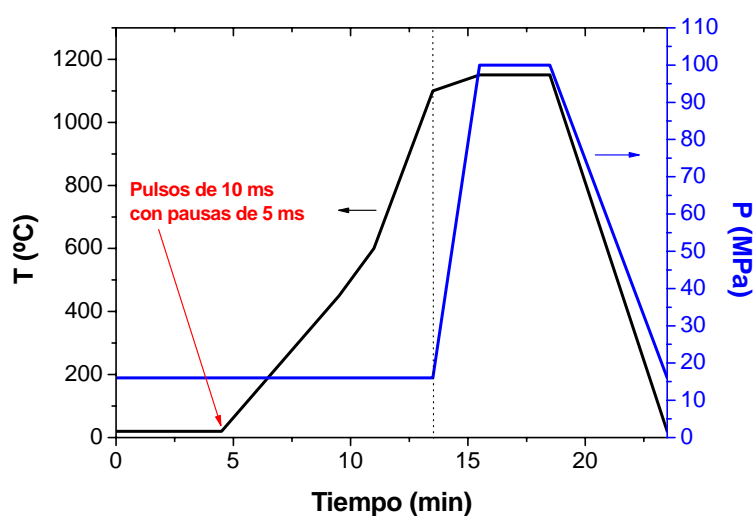
Este tipo de materiales compuestos, que presentan nanopartículas metálicas que pueden fundir a las temperaturas que se requieren para la sinterización del material por la vía convencional, son la causa de que cobre mucho interés el empleo del SPS.

En la sinterización de los materiales compuestos de 3Y-TZP/Ni se comprobó que, cuando el tamaño de las nanopartículas metálicas era muy pequeño ( $<17 \pm 3$  nm) en el polvo de partida, al someter a la pieza en verde (polvo prensado isostáticamente) a temperaturas de 1415°C para su densificación durante el proceso de sinterización convencional, las nanopartículas fundían, por lo que coalescían unas con otras provocando agregados metálicos en la microestructura final<sup>62</sup>.

La temperatura de fusión del níquel, referida al material masivo, es de 1455°C, pero cuando se trata de nanopartículas, esta temperatura cambia, para todos los metales en general, disminuyendo cada vez más cuanto más pequeño es el tamaño de grano de dichas nanopartículas<sup>69</sup>. Mediante un cálculo aproximado realizado para el sistema 3Y-TZP/Ni, teniendo en cuenta que el tamaño medio de las nanopartículas presentes en estos materiales obtenidos durante la tesis de la Dra. Esteban Betegón era de  $30 \pm 3$  nm, su temperatura de fusión se encontraba en torno a los 1430°C, temperatura que no llegaban a alcanzar por sinterización convencional. Mientras que en el intento posterior de sintetizar las nanopartículas de menor tamaño forzando un proceso de secado más rápido, el tamaño de nanopartícula medio conseguido fue de unos  $17 \pm 3$  nm, su temperatura de fusión, en este caso, estaba en torno a 1390°C, y a esta temperatura (o temperaturas inferiores para evitar la fusión de las nanopartículas) era imposible obtener un material totalmente denso por sinterización convencional.

Debido a estos problemas encontrados para la sinterización de los compuestos de 3Y-TZP/Ni por sinterización convencional, se decidió densificar estos nuevos compuestos de  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}$  por esta nueva técnica de sinterización por plasma.

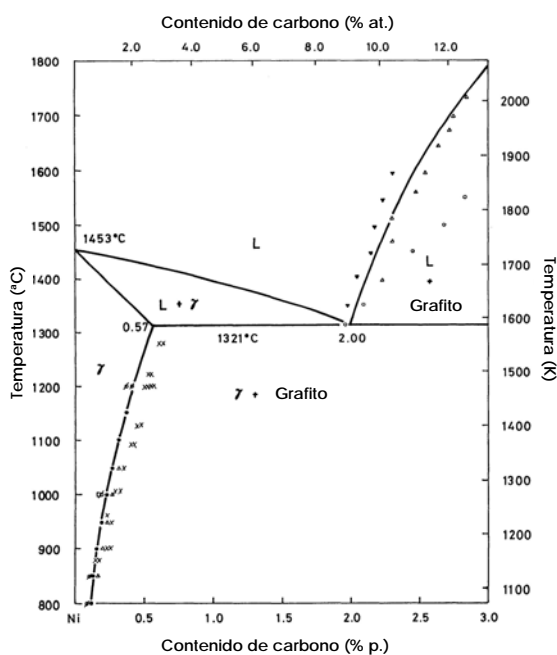
Tras varias pruebas de temperaturas, presiones y tiempos, se llegó a un ciclo óptimo para la sinterización de estos materiales: 1150°C/5 min/100 MPa, que se muestra en la Figura 5.9.



**Figura 5.9.** Ciclo de SPS aplicado a las muestras de  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}$ .

Como se puede observar, la temperatura necesaria para una densificación total del material es mucho menor que las que se necesitarían para hacerlo por sinterización en un horno convencional, y lo que es más importante, por muy pequeñas que sean las nanopartículas presentes en el polvo, no se fundirán por la relativamente baja temperatura a la que se ven sometidas y los tiempos tan cortos de sinterización necesarios.

En esta ocasión no se presentaron los problemas de sinterización expuestos para los materiales compuestos de alúmina/W en el Capítulo 4. En primer lugar, al someter al material a una temperatura de sinterización menor, los gradientes de temperatura que se pueden esperar son también menores ya que la conductividad del grafito disminuye con la temperatura<sup>70</sup>. El carbono, de la alúmina de partida o el que difunde desde el molde de grafito, no reacciona con el Ni, ya que la formación de un carburo de níquel,  $Ni_3C$ , no es termodinámicamente favorable (el valor de  $\Delta G$  varía entre 63.954 kJ/mol a temperatura ambiente hasta 45.98 kJ/mol a 1150°C, temperatura alcanzada en el SPS para la sinterización del material). Además, el carbono que haya podido quedar como impureza en el material puede haber favorecido también la homogeneidad de temperaturas en el interior de la muestra durante el proceso de sinterización. En la Figura 5.10 se muestra el diagrama de fases<sup>71</sup> Ni-C.



**Figura 5.10.** Diagrama de fases del Sistema Ni-C.

A la vista del diagrama se puede descartar también una sinterización por fase líquida ya que el eutéctico se sitúa a 1321°C, temperatura bastante superior a la alcanzada en la sinterización.

Se sinterizaron, inicialmente, discos de 12 mm de diámetro y 5 mm de altura de composiciones que contenían 1, 1.5, 2.5, 3, 5, 7.5, 10 y 16 % vol. de Ni así como un disco de alúmina monolítica a modo de referencia.



**Figura 5.11.** Ejemplo de muestras de alúmina y alúmina/nNi obtenidas por SPS. A modo de referencia se muestran junto a una moneda de 0.20 €.

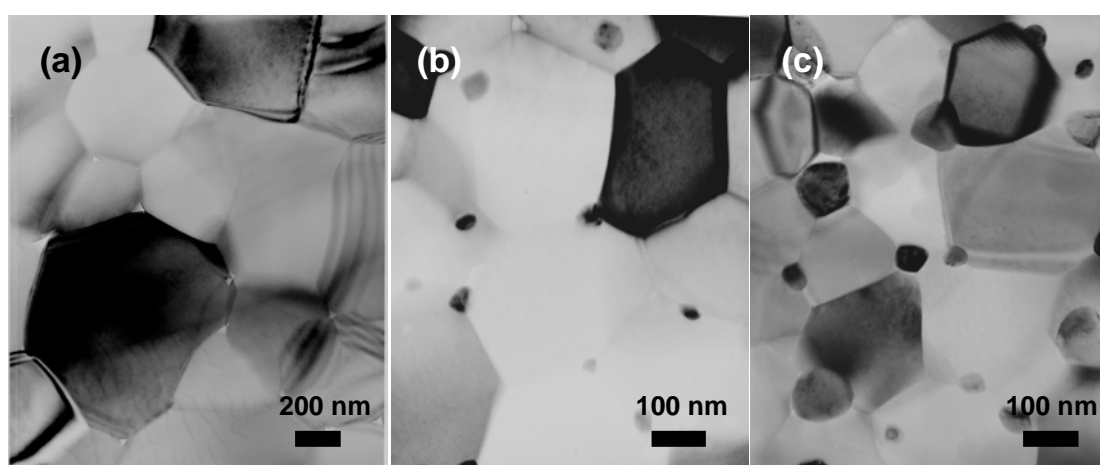
Para la evaluación de otras propiedades mecánicas como la resistencia mecánica mediante ensayos de flexión, también fue necesaria la sinterización de discos de 40 mm de diámetro y 5 mm de altura. Estos discos tienen las dimensiones adecuadas para poder ser mecanizados en probetas prismáticas.

### 5.3. CARACTERIZACIÓN DE LOS COMPACTOS OBTENIDOS

#### 5.3.1. ESTUDIO MICROSCÓPICO DE LOS COMPACTOS DE $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}$

Se realizó un estudio basado en microscopía electrónica de transmisión de los compactos sinterizados por SPS de la alúmina monolítica y de diversos compuestos. En la Figura 5.12 se muestran algunos ejemplos de las micrografías obtenidas. La Figura 5.12 (a) pertenece a la alúmina monolítica. En ella se aprecia que las partículas, tras la sinterización, presentan un hábito hexagonal (propio del crecimiento de la alúmina) y el tamaño de grano se encuentra comprendido entre los 300 y 600 nm. Fijándose más en

detalle, se puede observar la presencia de algún nanoporo en los puntos triples (o juntas de grano). Las Figuras 5.12 (b) y (c) corresponden a compuestos de alúmina/Ni con un contenido del 1.5 y 5 % vol., respectivamente. En las micrografías se puede observar cómo las nanopartículas de níquel se encuentran perfectamente dispersas y alojadas en el seno de la matriz, preferentemente, en los puntos triples. Una vez más, se observa que con el aumento del contenido metálico en el compuesto también aumenta el tamaño de partícula de Ni en el compacto final. En estos casos de materiales compuestos no se detecta la presencia de nanoporos.



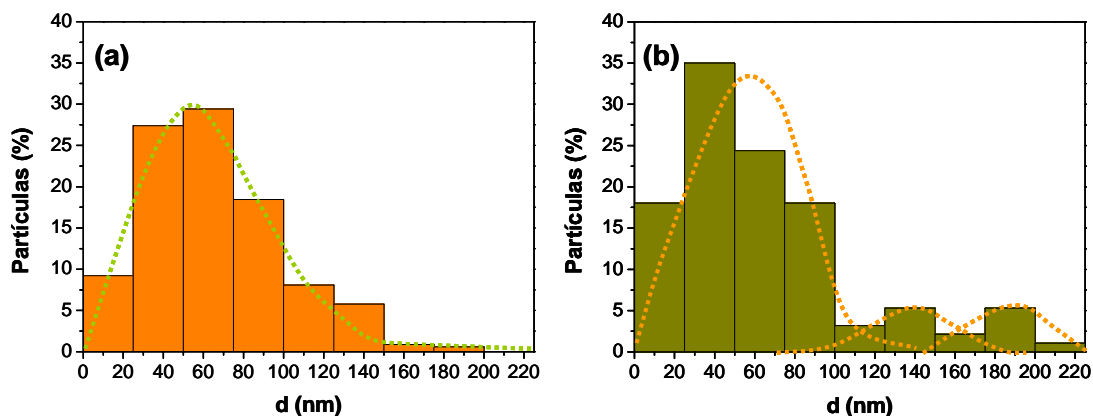
**Figura 5.12.** Micrografías de MET de los compactos sinterizados por SPS correspondientes a (a) alúmina, (b) alúmina/1.5 % vol. Ni y (c) alúmina/5% vol. Ni.

#### 5.3.1.1. Determinación del tamaño final de las partículas de Ni

Para la determinación del tamaño medio de las partículas de níquel obtenidas tras la sinterización de los materiales de  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}$  por SPS, se analizaron las imágenes obtenidas mediante microscopía electrónica de transmisión (MET) de las diferentes muestras.

En las muestras en polvo, se pudo ver cómo el tamaño de las nanopartículas de Ni aumentaba con la concentración de metal en el compuesto. Para estos materiales se analizaron en detalle las composiciones del 5 y 10 % vol. de Ni, ya que es en ellas donde mejor se ha podido observar el efecto del aumento de tamaño de grano del Ni por contener concentraciones elevadas de metal. En la Figura 5.13 se representa en

diagramas de barras el porcentaje de nanopartículas metálicas presentes para diferentes tamaños en estas dos composiciones.



*Figura 5.13. Distribución de tamaños de nanopartículas de Ni en compactos sinterizados por SPS de composiciones (a) 5 % vol. y (b) 10 % vol. Ni*

A la vista de estas gráficas se puede concluir que, efectivamente, como se había observado ya en las fotos de MET del polvo, los tamaños de partícula de Ni crecen a medida que aumenta la concentración del metal en el compuesto.

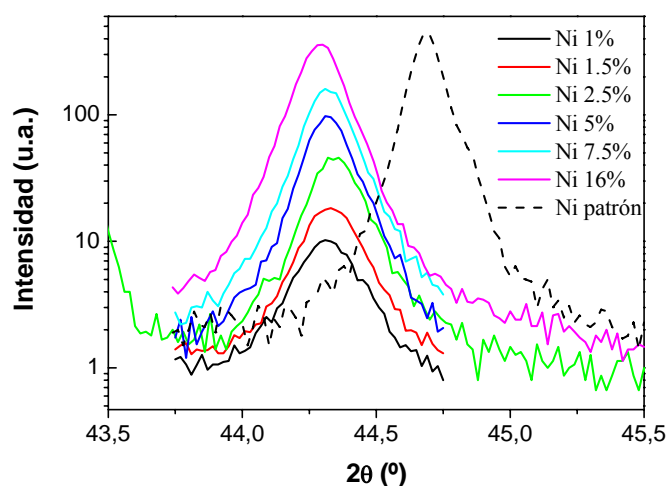
Para el compacto de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ /5%vol. Ni, se puede diferenciar una población con un tamaño de partícula medio de  $\sim 60$  nm. El porcentaje de nanopartículas  $<100$  nm es el 85 % del total, es decir, sólo el 15 % superan los 100nm.

Para el compacto de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ /10%vol. Ni, el 85 % de nanopartículas tiene un tamaño  $<100$  nm, pero dentro del 15 % restante los tamaños son mayores que para la composición con menos contenido en Ni. De hecho se observan dos poblaciones con tamaños medios de 135 y 190 nm aproximadamente.

### 5.3.2. DETERMINACIÓN DEL TAMAÑO DE NANOPARTÍCULAS DE Ni EN LOS COMPACTOS MEDIANTE DIFRACCIÓN DE RAYOS X

Otra vía por la que se puede estimar el tamaño de partícula del Ni es basándose en la técnica de difracción de rayos X.

El tamaño medio de monocristal de níquel se determinó mediante el análisis del pico de máxima difracción de rayos X correspondiente a los planos (111) del níquel y aplicando en ellos la ecuación de Scherrer.



**Figura 5.14.** Difractogramas del pico (111) del níquel en muestras de  $Al_2O_3/Ni$  con diferentes contenidos metálicos (las concentraciones de la leyenda se refieren a % vol.). El patrón es un polvo de níquel comercial de tamaño micrométrico.

En la siguiente tabla se muestran los tamaños de partícula estimados por la ecuación de Scherrer.

**Tabla 5.2.** Tamaños de partícula de Ni estimados a partir de la ecuación de Scherrer para compactos de  $Al_2O_3/Ni$  obtenidos por SPS de distinto contenido metálico.

Composición (% vol. Ni)	Tamaño de partícula (nm)
1	10
1.5	19
2.5	47
5	101
7.5	168
16	378
100 (patrón)	410

En la Figura 5.14 se puede observar que todos los picos de níquel correspondientes al material compuesto se encuentran desplazados hacia ángulos menores con respecto al níquel de referencia comercial. Esta traslación es característica de las nanopartículas que están sometidas a tracción en la matriz. Dado que el tamaño de las partículas se relaciona con la anchura a mitad de altura del pico de Ni, siendo más pequeñas cuanto mayor sea dicha anchura, observando los picos se puede apreciar que el tamaño de las partículas de Ni va en aumento con la concentración en la muestra.

#### 5.4. PROPIEDADES MAGNÉTICAS

Como ya se ha mencionado a lo largo de esta memoria, el control del tamaño y dispersión de las nanopartículas metálicas, en este caso concreto de Ni, permite mejorar determinadas propiedades debido al diferente comportamiento de las partículas de carácter nanométrico con respecto a las micrométricas. En este sentido, y teniendo en cuenta el tamaño de las nanopartículas de Ni obtenidas, resulta de gran interés la caracterización magnética tanto del polvo reducido como del material sinterizado para determinar sus posibles aplicaciones y estudiar la influencia del proceso de sinterización en su comportamiento magnético.

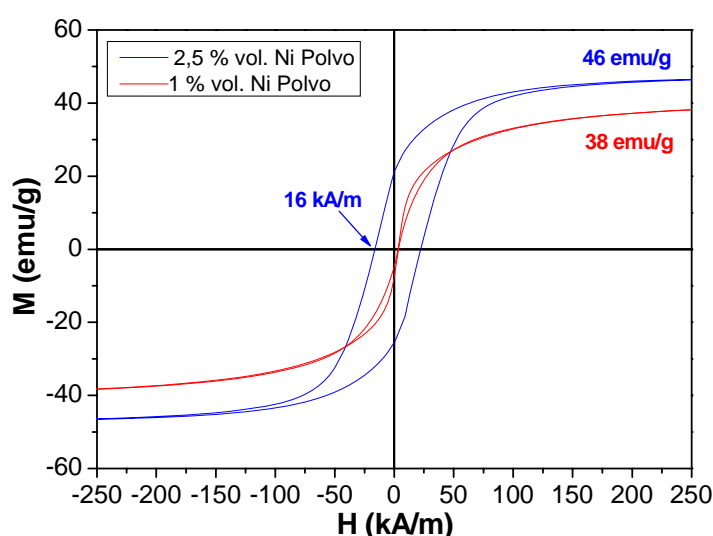
La obtención de nanopartículas tiene una elevada importancia desde el punto de vista de los materiales magnéticos nanoestructurados, debido a las propiedades físicas que presentan como consecuencia de su tamaño<sup>72</sup> (comportamiento superparamagnético, fenómenos de magnetorresistencia gigante o aumentos de la coercitividad). Las nanopartículas magnéticas presentan un gran potencial para aplicaciones en medios de grabación magnética de alta densidad, sensores magnéticos y magnetoópticos, y aplicaciones biomédicas<sup>73</sup> *in vitro* (separación y selección, y magnetorelaxometría)<sup>74-76</sup> e *in vivo*, tanto de diagnóstico (imágenes de resonancia magnética) como terapéuticas (hipertermia y administración de fármacos)<sup>77,78</sup>.

En concreto, el níquel presenta un comportamiento ferromagnético a temperatura ambiente, es decir, todos los momentos magnéticos se encuentran alineados paralelamente dando lugar a una magnetización neta incluso en ausencia de un campo magnético externo. Por debajo de un tamaño crítico<sup>79-81</sup> (50 nm) el Ni sufre una transición desde un estado multidominio a monodominio para reducir la energía total



del sistema. En estas condiciones el ciclo de histéresis presenta una forma muy definida con los valores de campo coercitivo e imanación remanente más elevados<sup>82,83</sup>. Para tamaños inferiores a 15 nm, el Ni se comporta como un material superparamagnético<sup>80</sup> donde la imanación de las partículas se invierte espontáneamente desde su dirección fácil y en ausencia de un campo magnético, debido a que la energía para invertir los momentos magnéticos es menor que la energía de agitación térmica.

En la Figura 5.15 se representan los ciclos de histéresis obtenidos a temperatura ambiente del polvo compuesto de alúmina con un 1 y 2.5 % vol. de Ni.

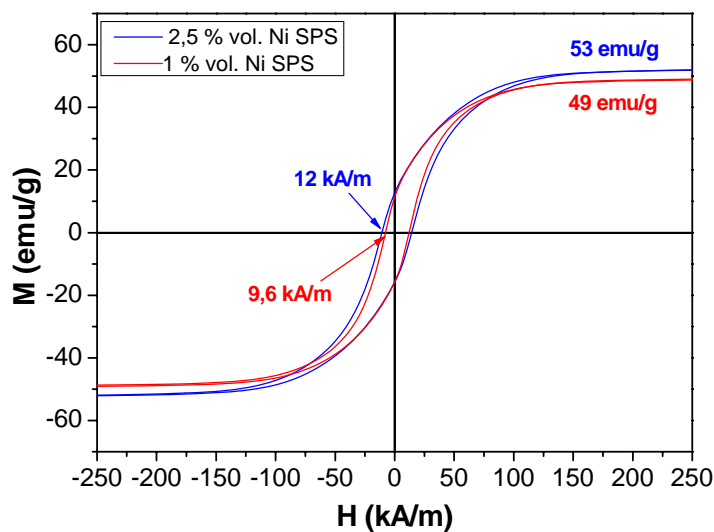


**Figura 5.15.** Ciclos de histéresis medidos a temperatura ambiente del polvo de  $Al_2O_3/Ni$  de composiciones 1 y 2.5 % vol. Ni.

Como se observa en la gráfica, la muestra que contiene un 2.5 % vol. de Ni presenta un ciclo de histéresis bien definido con una magnetización de saturación de 46 emu/g, valor acorde con los datos publicados para la magnetización de saturación del níquel<sup>84</sup> a 27 °C (55 emu/g), y un campo coercitivo de 16 kA/m. Mientras que en el caso de la muestra de alúmina con un 1% vol. de Ni, la magnetización de saturación es de 38 emu/g y el campo coercitivo es prácticamente nulo, lo que indica un menor tamaño de partícula y un comportamiento casi superparamagnético a temperatura ambiente, debido a la presencia de una fracción mayoritaria de nanopartículas de Ni con tamaño <12 nm pero se pueden encontrar, de manera minoritaria, alguna nanopartícula metálica de tamaño >15 nm. Estos resultados están de acuerdo con los obtenidos en las micrografías

electrónicas de transmisión (Figura 5.7) donde el Ni presenta un tamaño medio de unos 12 nm en el caso de la muestra con 1% vol. de Ni y, por lo tanto, un comportamiento en el límite entre monodominio y superparamagnetismo, mientras que la muestra del 2.5% vol. de Ni presenta un comportamiento de monodominio, y por lo tanto, el tamaño de partícula debe ser menor de 50 nm, lo cual está de acuerdo con las micrografías de MET.

En el caso de las muestras sinterizadas por SPS (Figura 5.16) se observa cómo aumenta la magnetización de saturación en ambas muestras y el campo coercitivo de la muestra con un contenido del 1 % vol. Ni con respecto al polvo, lo que indica una mayor componente magnética y crecimiento del tamaño de partícula. El aumento de la magnetización de saturación en las muestras densificadas puede ser debido a que las nanopartículas de Ni se encontrasen pasivadas en el caso del polvo. Como era de esperar, el campo coercitivo de la muestra del 1% vol. de Ni aumenta considerablemente en el caso de la muestra sinterizada debido al crecimiento de las pequeñas nanopartículas, mientras que en la muestra que contiene un 2.5% vol. de Ni, el campo coercitivo disminuye como consecuencia de que las nanopartículas presentan un tamaño medio en torno a 50 nm y por lo tanto, el comportamiento magnético es de multidominio. Cabe destacar el hecho de que el campo coercitivo puede aumentar en el caso de las muestras sinterizadas debido a la contribución de las tensiones del Ni a la anisotropía.



**Figura.5.16.** Ciclos de histéresis medidos a temperatura ambiente de las muestras de  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}$  sinterizadas por SPS de composiciones 1 y 2.5 % vol. Ni.

## 5.5. PROPIEDADES MECÁNICAS

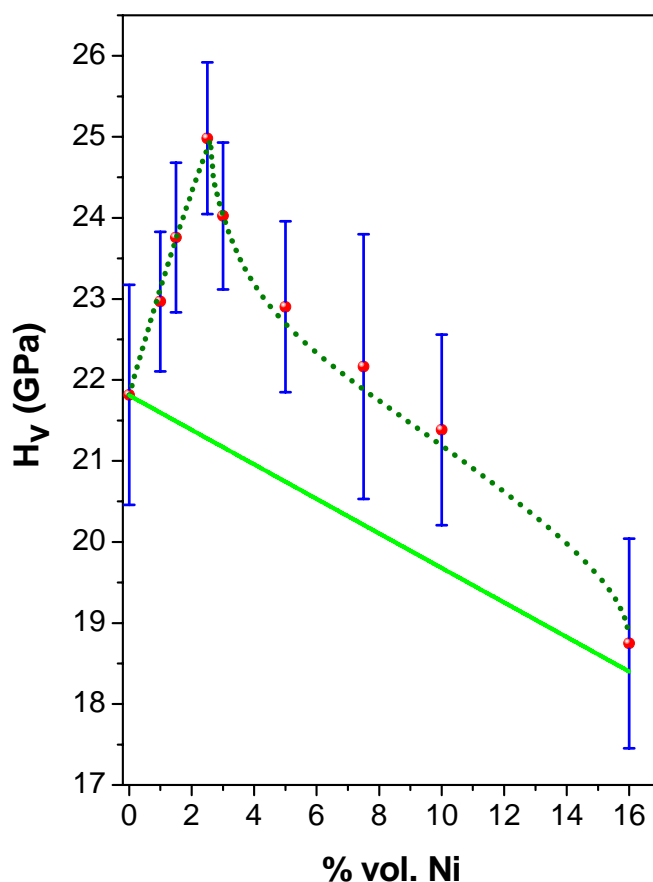
Los compuestos nanoestructurados cerámica/metal presentan propiedades diferentes a las que poseen los microestructurados. Durante los últimos años se ha demostrado que con la inclusión de nanopartículas metálicas en matrices cerámicas se pueden llegar a experimentar notables mejorías en sus propiedades mecánicas<sup>59</sup>. Se han desarrollado modelos teóricos que explican la dependencia de la dureza con el contenido de nanopartículas<sup>21</sup>.

En estos compuestos de alúmina/Ni lo que se pretende obtener es una elevada dureza, pero también se van a evaluar otras propiedades como la tenacidad, resistencia mecánica y resistencia al desgaste.

### 5.5.1. DUREZA VICKERS

Tanto los valores de dureza como los de tenacidad se determinaron por medio de ensayos de indentación Vickers. Una vez más, las indentaciones se realizaron sobre las superficies pulidas de los distintos materiales. Las condiciones para la medida de dureza fueron las mismas que las descritas en el apartado 4.5.1 del Capítulo 4 de la memoria para el caso de los materiales de alúmina/nW, es decir, se han realizado 30 huellas en total, con carga de, aproximadamente, 2 N (200 gramos) y tiempo de aplicación de 10 segundos. En el caso de la tenacidad, las cargas aplicadas fueron de 98 N (10 kg) y el mismo tiempo de aplicación de 10 segundos.

En la Figura 5.17 se muestran los valores de dureza de los compuestos de alúmina/Ni sinterizados por SPS. Se puede observar cómo existe un pico de máxima dureza en la composición del 2.5 % vol. de Ni. A modo de comparación, se representa la hipotética dureza que tendrían los materiales si su comportamiento siguiera la regla de las mezclas (línea continua), considerando que la alúmina monolítica tiene una dureza de 21.81 GPa (procesada y sinterizada en las mismas condiciones que los compuestos de  $Al_2O_3/Ni$ ) y la del níquel es 0.6 GPa. Se puede observar también que cuando el contenido en níquel va aumentando la dureza de los compactos va disminuyendo, hasta contenidos de Ni elevados (16 % vol.) donde la dureza ya toma un valor similar al que predice la regla de las mezclas. Esta misma tendencia de la dureza se ha observado anteriormente en compuestos de 3Y-TZP/ $Ni^{21,60}$  (Figura 4.35).



**Figura 5.17.** Dureza Vickers de los compactos de  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}$  en función del contenido en Ni. La línea continua representa el valor que tendría la dureza si su comportamiento siguiera la regla de las mezclas. La línea discontinua representa el ajuste obtenido por un modelo teórico.

La cerámica y el metal poseen coeficientes de expansión térmicos diferentes ( $\alpha_{\text{Ni}} = 13.3 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  y  $\alpha_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 8.8 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ) por lo que las partículas de níquel se ven sometidas a tracción en la matriz, de modo que se pueden descartar tensiones de compresión que puedan, de algún modo, justificar los valores elevados de dureza obtenidos<sup>85</sup>.

Estos valores de dureza obtenidos experimentalmente se han ajustado con un modelo teórico desarrollado por el Dr. Pecharromán *et al.*, el cual se basa en que, en estos materiales compuestos, la dureza se encuentra estrechamente relacionada con la distribución y el tipo de partículas metálicas que se encuentran dispersas en la matriz. En el caso de partículas muy pequeñas (<60 nm), la densidad de dislocaciones que éstas

presentan puede ser nula o muy pequeña. El número de dislocaciones se puede calcular como:

$$n = \frac{\pi \sigma_y d}{8Gb} \quad (5.1)$$

donde  $\sigma_y$  es la tensión de deformación,  $d$  corresponde al tamaño del cristal,  $G$  es el módulo de cizalladura y  $b$  el vector de Burgers. Cuando el tamaño de partícula es inferior a los 20 nm, las dislocaciones no son estables y el material no puede deformarse plásticamente a través de ellas<sup>86</sup>, lo que conlleva un aumento de la resistencia a la deformación plástica que es la causante del endurecimiento del núcleo de la partícula<sup>87,88</sup>.

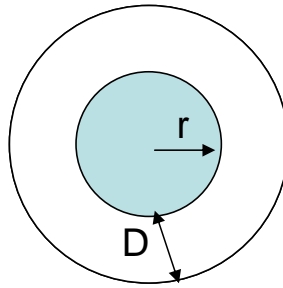
Durante la caracterización del material (alúmina/nNi) se ha visto que el tamaño de partícula de níquel aumenta con la concentración mediante fenómenos de coalescencia. Cuando el metal sobrepasa un tamaño crítico<sup>89</sup> (de unos 70 nm), las dislocaciones comienzan a estabilizarse y el material tiende a recuperar la capacidad de deformarse plásticamente. Una consecuencia de la ductilidad de esas partículas de mayor tamaño es que la dureza en los compuestos debería disminuir, y eso es lo que ocurre como ha podido observarse en la figura anterior (5.17).

Basándose en un modelo anterior desarrollado por el Dr. Pecharromán *et. al.*<sup>21</sup>, se ha propuesto un nuevo modelo para ajustar los valores de dureza obtenidos en estos materiales compuestos de  $Al_2O_3/Ni$ .

Se puede asumir que la dureza de las nanopartículas metálicas se debe, por un lado, a las propiedades intrínsecas del núcleo de las nanopartículas y, por otro, a la dureza de la capa de matriz cerámica que recubre a las nanopartículas en el material compuesto. La nanopartícula junto con el recubrimiento puede ser considerado como una única fase con forma esférica. Basándose en la regla de las mezclas, la dureza del material nanocompuesto se puede expresar como:

$$H = H_m (1 - f_n) + H_n f_n \quad (5.2)$$

donde  $H_m$  y  $H_n$  son las durezas de la matriz cerámica y la de la fase dura, respectivamente, y  $f_n$  es la fracción volumétrica de la fase dura. En este modelo se ven implicados tanto la dureza de la nanopartícula como el volumen de matriz que la rodea. Entonces, el volumen total que se ve envuelto en este mecanismo se puede estimar como la suma total del volumen correspondiente a los nanogranos formados por la nanopartícula más el volumen de matriz que la recubre. En la Figura 5.18 se representa, esquemáticamente, la fase dura a la que se refiere este modelo.



**Figura 5.18.** Esquema de la fase dura donde se encuentra presente la nanopartícula metálica de radio  $r$  rodeada de una corona de matriz cerámica de espesor  $D$ .

La fracción volumétrica de la fase dura,  $f_n$ , se puede expresar como:

$$f_n = n_p V_{r+D} = n_p \frac{4}{3} \pi (r + D)^3 = \frac{n_p \frac{4}{3} \pi r^3}{r^3} (r + D)^3 = f \left( \frac{r + D}{r} \right)^3 = f + \Delta f_n \quad (5.3)$$

siendo  $\Delta f_n$ ,

$$\Delta f_n = f \left( 3 \frac{D}{r} + 3 \frac{D^2}{r^2} + \frac{D^3}{r^3} \right) \quad (5.4)$$

donde  $n_p$  es el número de nanopartículas por unidad de volumen,  $V_{r+D}$  es el volumen de una única nanopartícula de radio  $r$  junto con el volumen de la matriz que rodea a la nanopartícula de espesor  $D$ .

Se asume que la dureza de las nanopartículas más el recubrimiento viene dado por el modelo de Hall-Petch como:

$$H_n = H_p + H_{no} d^{-1/2} = H_p + H_{no} \sqrt{\frac{D}{r+D}} \quad (5.5)$$

donde  $H_p$  es la dureza del metal masivo y  $H_{no}$  es la dureza límite que presenta cuando el tamaño de partícula tiende a cero. De esa manera, sustituyendo las expresiones (5.5) y (5.3) en la ecuación (5.2) y reagrupando los términos, la dureza vendrá dada como:

$$H = H_m(1 - f_n) + H_p f_n + f H_{no} \sqrt{D} \frac{(r+D)^{5/2}}{r^3} \quad (5.6)$$

Teniendo en cuenta la expresión (5.3) y sustituyendo el valor de  $f_n$  en función de  $f$  se obtiene que

$$H = H_m(1 - f) + H_p f - (H_m - H_p) \Delta f_n + f H_{no} \sqrt{D} \frac{(r+D)^{5/2}}{r^3} \quad (5.7)$$

En esta expresión, se pueden considerar tres términos. Los dos primeros sumandos corresponden a la regla de las mezclas de un material cerámica-metal no nanoestructurado. El tercer término es una corrección de la dureza debida a argumentos geométricos, y en una buena aproximación se podría despreciar. Finalmente, el último sumando se corresponde con la mejoría en la dureza debido al carácter nanoestructurado de las nanopartículas.

De acuerdo con esta ecuación, el esperado endurecimiento máximo de los nanocompuestos depende del siguiente término:

$$\Delta H_n = f H_{no} \left( \frac{r}{D} \right)^{-3} \left( 1 + \frac{r}{D} \right)^{5/2} \quad (5.8)$$

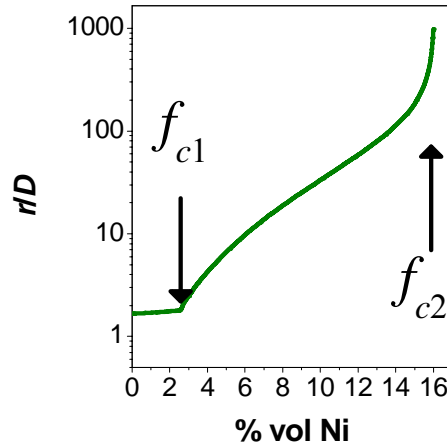
En un compuesto ordinario, el tamaño del cluster ( $2r$ ) es una función de la concentración volumétrica, que de acuerdo con la teoría de la percolación<sup>90,91</sup>, debería mostrar una ley de dependencia exponencial. Sin embargo, en este tipo particular de

compuestos, donde las nanopartículas metálicas son mucho más pequeñas que la matriz cerámica, exhibe una manera particular de formación de clusters<sup>92</sup>. De hecho, en el caso de alta dilución, las nanopartículas metálicas van a aparecer en la superficie de los granos de alúmina. Durante la sinterización, no es de esperar una coalescencia metálica. Si las concentraciones aumentan, las partículas metálicas podrían comenzar a coalescer durante el proceso de sinterización en los puntos triples. Finalmente, si la concentración aumenta todavía más, podrían nuclear partículas metálicas grandes fuera de los granos de alúmina, y/o, granos metálicos grandes empezarían a coalescer en todo el volumen del compuesto. En este sentido, se puede esperar que aparezca un fenómeno múltiple de percolación<sup>93</sup>. Para este tipo de materiales compuestos, se ha propuesto una dependencia del tamaño de partícula metálica con respecto a su fracción volumétrica (de acuerdo con la Figura 5.19) donde se ha introducido una ley de comportamiento exponencial ordinaria para valores de la concentración  $f_{c1}$  y  $f_{c2}$ , de acuerdo con:

$$r(f) = \begin{cases} r_0 & \text{cuando } f \rightarrow 0 \\ r_0 \left( \frac{f_{c1}}{f_{c1} - f} \right)^{q_1} & \text{cuando } f \leq f_{c1} \\ r_1 \left( \frac{f - f_{c2}}{1 - f_{c2}} \right)^{t_2} \left( \frac{f_{c1}}{f_{c1} - f} \right)^{q_2} & \text{cuando } f_{c1} \leq f \leq f_{c2} \end{cases} \quad (5.9)$$

Mientras que  $r_0$  es el valor de tamaño de partícula más pequeño (radio de nucleación de la partícula), el valor de  $r_1$  ha sido ajustado para preservar la continuidad de la función  $r(f)$ . En este sentido, la dureza de la nanopartícula frente a la concentración es el resultado de la influencia conjunta de las ecuaciones (5.8) y (5.9). A pesar que no es totalmente riguroso, se puede ver que el máximo de la dureza ocurre a  $f_{\max} \approx f_c/4$  si  $r_0 \ll D$  para cambiar a  $f_{\max} \approx 0.65 f_c$  cuando  $D \ll r_0$ .





**Figura 5.19.** Relación  $r/D$  frente a la fracción volumétrica de Ni en el material compuesto. Los valores obtenidos para  $f_{c1}$  y  $f_{c2}$  son 2.6 y 16.5 % vol. Ni, respectivamente.

Se han utilizado las ecuaciones (5.8) y (5.9) para reproducir los resultados experimentales. El mejor ajuste se encontró para una distribución de tamaños de partícula prácticamente constante para valores de la concentración por debajo del 2.6 % vol. de Ni. Para concentraciones mayores, el modelo parece indicar una coalescencia de las nanopartículas metálicas. En la Figura 5.19 se representa la relación  $r/D$  frente a la fracción volumétrica de Ni en el material compuesto. Los valores obtenidos para  $f_{c1}$  y  $f_{c2}$  son 2.6 y 16.5 % vol. Ni, respectivamente (siendo este último valor muy similar al que predice la teoría de la percolación para sistemas orientados al azar), mientras que las relaciones de radios del recubrimiento  $r_0/D$  y  $r_1/D$  son 1.7 y 10.7, respectivamente. Debería tenerse en cuenta que la relación del umbral de percolación  $f_{c2}/f_{c1}$  es prácticamente idéntica al cociente  $r_0/r_1$ <sup>92</sup>.

En la Tabla 5.3 se muestran los valores de los parámetros resultantes del ajuste de los datos de dureza obtenidos experimentalmente con el modelo teórico desarrollado. El ajuste que nos proporciona este modelo se corresponde con la línea discontinua de la Figura 5.17.

**Tabla 5.3.** Parámetros de ajuste del modelo teórico desarrollado con los valores de dureza obtenidos de forma experimental.

Parámetro	Valor de ajuste
$f_{c1}$	0.026
$f_{c2}$	0.165
$r_0/D$	1.74
$r_1/D$	10.7
$H_n$	93.63
$q_1$	0.13389
$q_2$	0.53211
$t_2$	2.0125
$H_m$	22
$H_p$	0.5

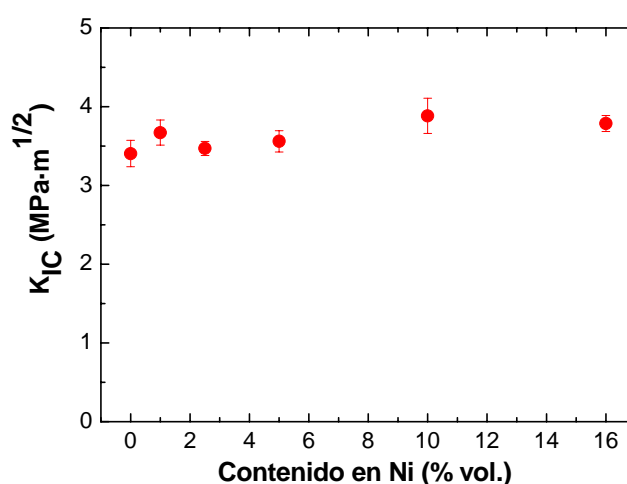
Este resultado puede justificarse por el mecanismo de crecimiento de nanopartículas embebidas en matrices cerámicas sinterizadas por SPS. De este modo, se puede considerar que las nanopartículas de tamaño homogéneo nuclean en la superficie de la alúmina cuando la concentración es lo suficientemente pequeña. Ya que la sinterización por SPS no induce un crecimiento de grano notable de la matriz cerámica, la microestructura en verde de los materiales nanocompuestos se preserva después del proceso de sinterización. Sin embargo, si la concentración del metal es superior a un valor crítico, las nanopartículas aisladas empiezan a coalescer. Como consecuencia se puede decir que la concentración aumentará el tamaño de partícula final.

El resultado más extraordinario al que se llega con este modelo es que el valor de dureza de la fase dura,  $H_n$ , que se deduce es de 94 GPa, que es un valor similar al que corresponde al diamante natural y superior al valor que presentan los diamantes sintéticos ( $81 \pm 18$  GPa, datos tomados de la compañía Marketch Internacional Inc.). De hecho, la dureza que corresponde al material compuesto alúmina/nNi (2.5 %vol.),  $25 \pm 1$  GPa, de acuerdo con la regla de las mezclas, es similar a la de un compuesto totalmente denso de alúmina-diamante (sintético) con un contenido del 8 % volumen.

### 5.5.2. TENACIDAD

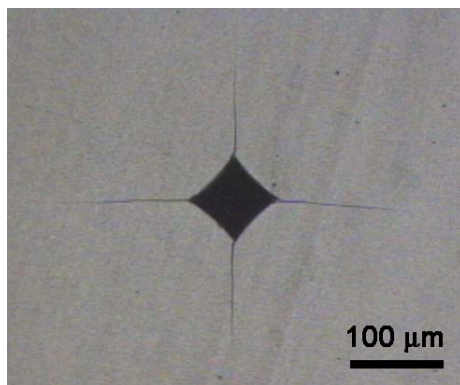
Los valores de tenacidad han sido obtenidos, al igual que la dureza, por medio de la indentación Vickers. La carga que se aplica en este caso es mayor que la empleada para las medidas de dureza, de modo que se obtengan huellas sin desconchamiento y se generen grietas perfectamente desarrolladas saliendo de cada uno de los vértices de la huella de indentación. En este caso la carga aplicada fue de 98 N, y el tiempo de indentación se fijó en 10 segundos.

En la siguiente figura se representan los valores de tenacidad obtenidos para los compuestos de alúmina/Ni estudiados.



**Figura 5.20.** Tenacidad para muestras de  $Al_2O_3/Ni$  sinterizadas por SPS y para la alúmina monolítica.

A la vista de los valores de tenacidad obtenidos se puede decir que, en estos materiales compuestos, el níquel no juega ningún papel en el reforzamiento de la matriz pero tampoco empeora el valor de tenacidad de la alúmina monolítica. En este sistema cerámica-metal, la grieta se propaga prácticamente en línea recta sin presentar desviaciones, como ocurre en la alúmina monolítica. Un ejemplo de las huellas obtenidas se puede ver en la Figura 5.21. Este hecho viene dado por la presencia de una buena interfase cerámica-metal, y por la presencia de partículas lo suficientemente pequeñas como para que no se den mecanismos de reforzamiento como podrían ser la deflexión de grieta o la presencia de ligamentos resistentes (puenteo de grieta, del inglés “*bridging*”). Estos valores de tenacidad están totalmente de acuerdo con un comportamiento no dúctil de las nanopartículas de níquel.



**Figura 5.21.** Fotografía de microscopía óptica que muestra una huella de indentación Vickers obtenida en el material compuesto  $\text{Al}_2\text{O}_3/2.5\%$  vol. Ni con una carga aplicada de 98 N durante un tiempo de 10 segundos.

### 5.5.3. RESISTENCIA MECÁNICA

Se han determinado las tensiones de rotura de la alúmina monolítica y del compuesto alúmina/nNi (2.5 % vol.) ya que al ser el de mayor dureza es el que, a priori, presenta un mayor interés tecnológico. Las tensiones de rotura se obtuvieron mediante ensayos de flexión en 3 puntos, en barras prismáticas mecanizadas a partir de discos sinterizados por SPS de 4 cm de diámetro. En la Tabla 5.4 se representan los valores de tensión de rotura ( $\sigma_f$ ) obtenidos.

**Tabla 5.4.** Tensiones de rotura para la alúmina monolítica y el compuesto con un contenido en níquel del 2.5 % vol. sinterizados por SPS.

Composición (% vol. Ni)	Tensión de rotura ( $\sigma_f$ ) (MPa)
0	$439 \pm 70$
2.5	$516 \pm 27$

A la vista de los resultados, se puede decir que la alúmina tiene una tensión de rotura acorde a datos publicados en la literatura<sup>94</sup>. Con las inclusiones de níquel el valor de  $\sigma_f$  se incrementa en  $\sim 25\%$ . El papel que juega el níquel en el compuesto es doble. Por un lado, las nanopartículas de níquel se acomodan en las fronteras de grano de la

alúmina y en los puntos triples (como se ha podido ver en micrografías de MET, Figura 5.12), de este modo impiden y/o frenan el crecimiento de grano, lo que implica tamaños de defecto crítico menores y, por tanto, un aumento de  $\sigma_f$ . Esto se conoce como reforzamiento por refinamiento microestructural<sup>14,4</sup>.

#### 5.5.4. RESISTENCIA AL DESGASTE

Se ha llevado a cabo un ensayo de abrasión convencional<sup>95</sup> con objeto de determinar la resistencia al desgaste de la alúmina monolítica, y de dos de los compuestos obtenidos con durezas más elevadas (2.5 y 5 % vol. Ni). A modo de comparación, se ha realizado el mismo ensayo con un material covalente denso (99 % de la teórica) de  $B_4C$  (Goodfellow, UK.) cuya dureza Vickers resultó ser  $30 \pm 2$  GPa y que está considerado como un material superduro.

Los materiales se someten en las mismas condiciones a desgaste con un disco abrasivo de diamante durante intervalos de 15 minutos y se va determinando la pérdida de masa por diferencia de pesada antes y después del ensayo.

Debido al pequeño tamaño de grano que presentan la alúmina monolítica y los materiales compuestos de alúmina/Ni, ( $d_{50} < 500$  nm), se puede considerar despreciable la contribución del arranque de grano por fractura frágil a la resistencia al desgaste total. Entonces, el desgaste viene producido sólo por un mecanismo controlado por la plasticidad. En este sentido, la velocidad de desgaste de un material donde no se dan fenómenos de arranque de grano (“*pull out*”) en superficie, viene expresada como<sup>96</sup>:

$$v = \frac{s \cdot k \cdot W}{A} \cdot \frac{1}{H_V} \quad (5.10)$$

donde  $s$  es la velocidad de deslizamiento medio,  $k$  es una constante que depende de la geometría de las partículas y de la fracción de material desplazado que es retirado por una partícula abrasiva,  $A$  es el área de contacto del material,  $W$  es la carga normal aplicada y  $H_V$  es la dureza del material. Considerando que todos los ensayos se llevaron a cabo en idénticas condiciones para todas las muestras ensayadas, el factor  $skW/A$  tiene un valor constante y, por lo tanto, se puede decir que  $v$  es proporcional a  $1/H_V$ .

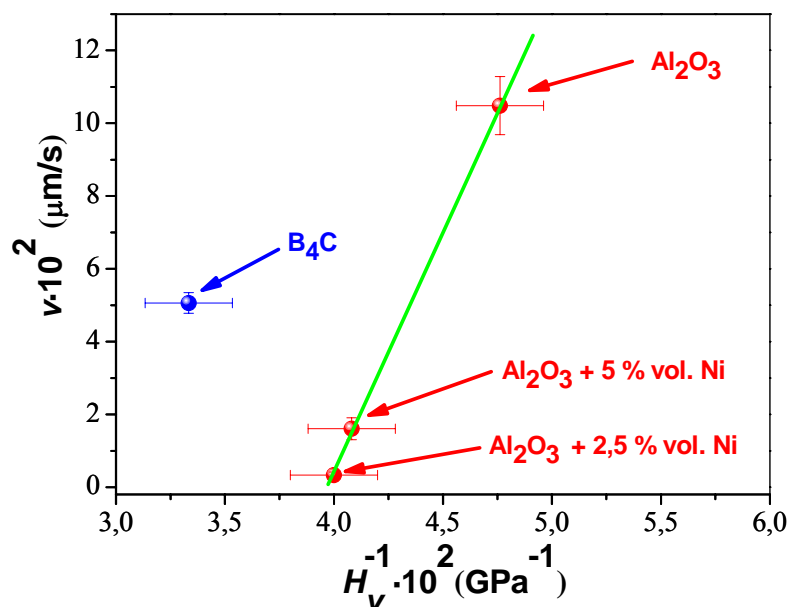
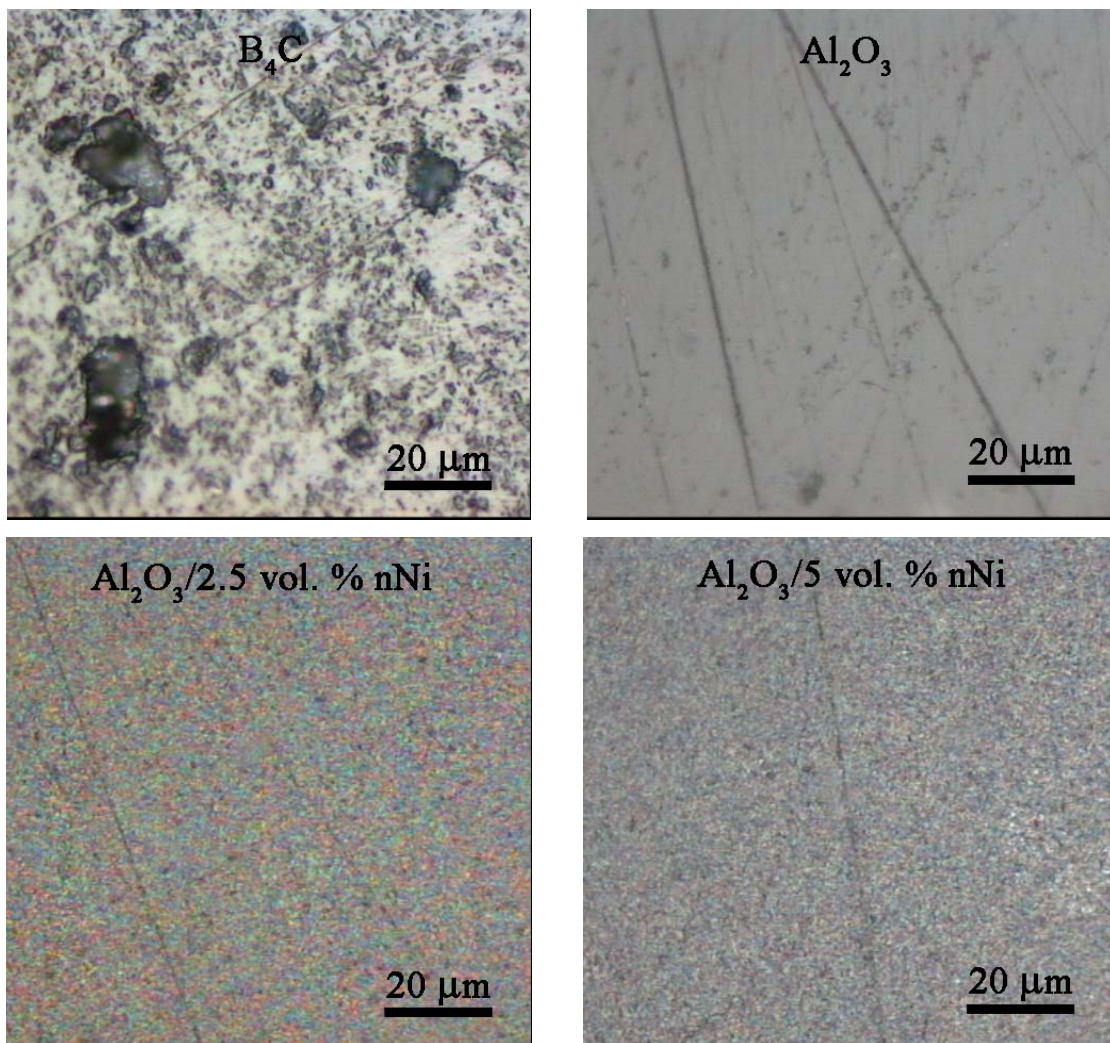


Figura 5.22.  $v$  frente a  $1/H_V$  para los materiales ensayados.

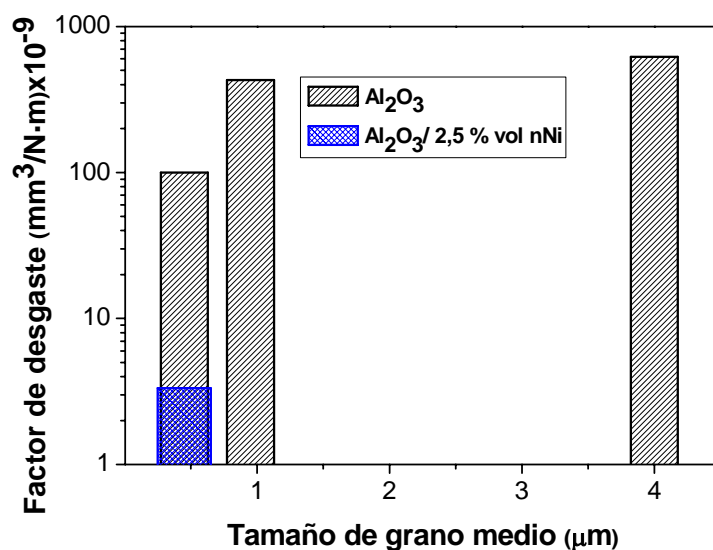
En la Figura 5.22, se representa  $v$  frente a  $1/H_V$  y en la Figura 5.23 se muestran las superficies de los diferentes materiales una vez finalizado el ensayo de desgaste. Lo que se deduce es que la velocidad de desgaste de la alúmina y de los compactos de alúmina/nNi tiene una dependencia casi totalmente lineal con  $1/H_V$ , como predice la ecuación (5.10). El material  $B_4C$  no se incluye en esa dependencia debido al arranque superficial que se produce como consecuencia de un tamaño de grano mayor en este compacto ( $d_{50} \approx 6 \mu m$ ) que en los de níquel. Además, el valor de  $v$  correspondiente a la alúmina/nNi (2.5 % vol.) ha resultado ser aproximadamente 30 veces más pequeña que la correspondiente a la nanoalúmina y 15 veces menor que la correspondiente al compuesto covalente superduro ( $B_4C$ ), con dureza Vickers no muy diferente (30 y 25 GPa). Este excelente comportamiento frente al desgaste, que nunca se ha visto con anterioridad, es una consecuencia directa del carácter nanoestructurado de estos materiales nanocompuestos de alúmina/nNi.



**Figura 5.23.** Micrografías de microscopía óptica correspondientes a las superficies de los materiales estudiados tras el ensayo de desgaste.

En la Figura 5.23, se puede apreciar cómo solamente en el caso del  $B_4C$  se ha producido arranque de grano durante los ensayos de desgaste.

La resistencia al desgaste de un material es dependiente del tamaño de grano que éste presente, como se ha podido observar con el  $B_4C$  en la Figura 5.22. Se han tomado ejemplos de la literatura de desgaste de alúminas con diferentes tamaños de grano medio<sup>97</sup> y se han comparado con los resultados obtenidos en el presente trabajo de tesis. El resultado se recoge en la Figura 5.24.



**Figura 5.24.** Dependencia del desgaste de un material de alúmina con respecto al tamaño de grano que presente, en azul se da el valor que presentaría el compacto de alúmina/2.5 % vol. Ni.

De la Figura 5.24 se puede concluir que, a medida que decrece el tamaño de grano medio de la alúmina, su resistencia al desgaste aumenta, o lo que es lo mismo, el factor de desgaste disminuye hasta casi en un orden de magnitud cuando el tamaño pasa de 4 a 0.3  $\mu\text{m}$ . Lo que resulta más impactante aún es que, cuando a la alúmina de  $\sim 0.3$   $\mu\text{m}$  se le incorpora un 2.5 % vol. de nanopartículas de Ni (con  $d < 50$  nm), el factor de desgaste disminuye hasta casi 2 órdenes de magnitud con respecto a una alúmina monolítica con un tamaño de grano comparable, y llega aproximadamente a ser 3 órdenes de magnitud inferior si se compara con una alúmina técnica convencional de tamaño de grano medio en torno a 4  $\mu\text{m}$ .

Este resultado representa un salto cualitativo de desgaste “un break through” en el comportamiento de un material nanoestructurado.

## 5.6. ESTUDIO DEL SISTEMA ALÚMINA/Ni/TiC Y SU POSIBLE APLICACIÓN COMO HERRAMIENTA DE CORTE

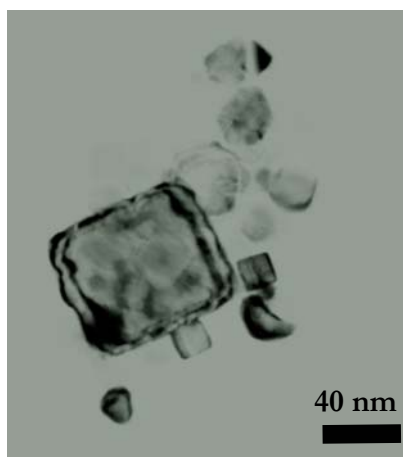
Como se ha descrito en el primer capítulo, el objetivo de esta tesis es el desarrollo de materiales de elevada dureza y buenas propiedades mecánicas para su posible aplicación como herramientas de corte. De acuerdo con los resultados mostrados hasta ahora, se puede concluir que el material compuesto alúmina/2.5 % vol.



Ni sinterizado por SPS es un firme candidato para poder emplearse con este propósito. Sin embargo, se necesita que el material sea conductor (tanto térmico como eléctrico) para poder cumplir otros requerimientos como el ser electromecanizable para poder mecanizar las herramientas de corte con formas bien definidas y perfiles intrincados mediante una técnica novedosa: el EDM (*“Electro Discharge Machining”*). Por todo ello, a este material se le ha añadido una tercera fase nanométrica de carburo de titanio (TiC). Además, este compuesto posee también una elevada dureza, lo que contribuirá también, en gran medida en las propiedades mecánicas del material final.

#### 5.6.1. CARACTERIZACIÓN DEL TiC DE PARTIDA

El carburo de titanio (TiC), es un sólido cristalino, negro, brillante, muy duro ( $H_V = 28-35$  GPa) que conduce la corriente eléctrica y es estable frente a los ácidos. El carburo de titanio nanométrico empleado en estos materiales pertenece a Hubei Minmetals (China). La pureza es  $>99\%$ , el tamaño medio es  $d_{50} \approx 20$  nm y la superficie específica de  $120$  m<sup>2</sup>/g.



**Figura 5.25.** Micrografía de MET del polvo de TiC usado como tercera fase (Hubei Minmetals, China).

En la Figura 5.25 se puede apreciar una micrografía de MET de este polvo nanométrico. El correspondiente difractograma de rayos X se expone en la Figura 5.26. La intensidad y posición de los picos se corresponden con los indicados en la ficha ICDD 32-1383 perteneciente a dicho compuesto.

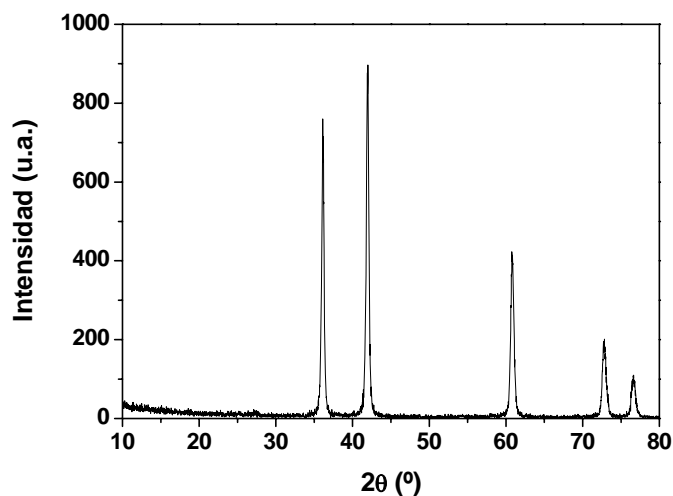


Figura 5.26. Difractograma de RX del polvo de TiC.

#### 5.6.2. PREPARACIÓN DE LOS MATERIALES COMPUESTOS NANOESTRUCTURADO DE $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{nNi}/\text{nTiC}$

El procesamiento del polvo de  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{nNi}/\text{nTiC}$ , comienza con la preparación de polvo mixto de  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{nNiO}$ , tal y como se ha descrito en el apartado 5.2.2.1 de la memoria. Una vez obtenido dicho polvo, se procede a la adición del TiC. La cantidad de carburo de titanio a añadir será un 25 % vol. con respecto al polvo final, dicha fracción está por encima del umbral de percolación ( $f_c \sim 16$  % vol.). Por tanto, el compuesto final que se obtenga ha de ser conductor. En este sentido, el grupo cuenta con experiencia en cuanto a la adición de esta tercera fase en sistemas cerámicos como 3Y-TZP/nNi<sup>98</sup>.

El polvo mixto de  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{nNiO}$ , tamaizado a 32  $\mu\text{m}$ , se mezcla con el TiC en medio acuoso mediante un molino de atrición con bolas de  $\text{ZrO}_2$  durante 1 hora. La suspensión resultante se seca en estufa a 100°C. Se rompen los aglomerados del polvo seco en mortero de ágata y se vuelve a poner en suspensión acuosa con alto contenido en sólidos y defloculante. Los parámetros reológicos para la preparación de las suspensiones fueron un 50 % en sólidos y 4 % en peso de defloculante con respecto al contenido en sólidos. El defloculante empleado ha sido una sal amónica de un ácido policarboxílico<sup>99</sup>, DOLAPIX CE-64. La suspensión se homogeneiza en un contenedor de polietileno con bolas de  $\text{ZrO}_2$  durante 2 horas. Transcurrido este tiempo, se seca la

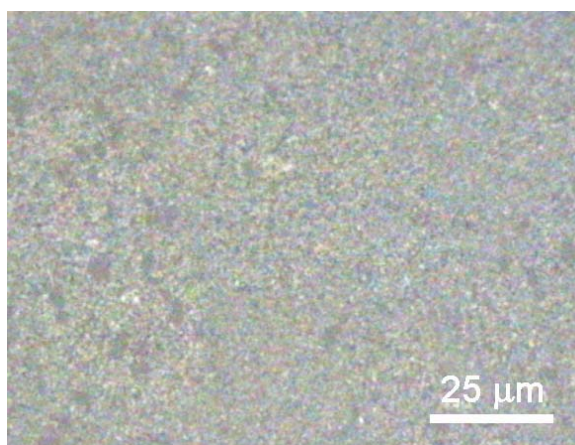
suspensión en una estufa a 100°C, el polvo se tamiza de nuevo y está listo para ser reducido a 500°C durante 2 horas en atmósfera de 90%Ar/10%H<sub>2</sub>.

La vía de sinterización elegida para este material ha sido, de nuevo, el SPS. En un principio, el ciclo seleccionado fue el mismo que el empleado para los materiales de alúmina/Ni, es decir, 1150°C/5 min/100 MPa. Pero con la adición de la tercera fase de TiC se vio que era necesario aumentar la temperatura con el fin de cerrar porosidades en el material. El ciclo final de sinterización seleccionado fue 1375 °C/3 min/100 MPa.

### 5.6.3. CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES COMPUESTOS NANOESTRUCTURADOS DE $Al_2O_3/nNi/nTiC$

#### 5.6.3.1. Caracterización microestructural

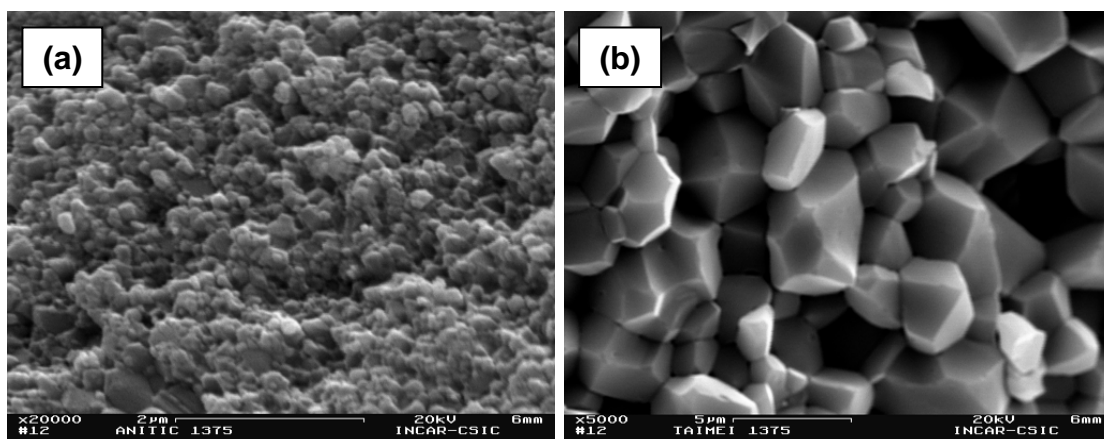
En la Figura 5.27 se presenta una micrografía tomada mediante un microscopio óptico del compacto sinterizado de  $Al_2O_3/nNi/nTiC$ .



**Figura 5.27.** Micrografía de microscopía óptica del material  $Al_2O_3/nNi/nTiC$  sinterizado por SPS.

A excepción de pequeños aglomerados de  $Al_2O_3/nNi$ , se trata de un compacto denso y homogéneo.

En la Figura 5.28(a) se muestra una micrografía de MEB correspondiente a la superficie de fractura de este material y (b) corresponde a la superficie de fractura de la alúmina monolítica sinterizada bajo las mismas condiciones.



**Figura 5.28.** Micrografía de MEB de la superficie de fractura de (a)  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}/\text{TiC}$  y (b)  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sinterizados por SPS a  $1375^\circ\text{C}/3\text{min}/100\text{MPa}$ .

Se puede observar que el tipo de fractura que presenta el material compuesto es, en general, intergranular. El tamaño de grano es del orden de  $0.3 \pm 0.1 \mu\text{m}$ . Los aglomerados que se aprecian tienen un tamaño  $<1\mu\text{m}$ . Por el contrario, el tamaño de grano medio de la alúmina monolítica obtenida en idénticas condiciones es de  $3 \pm 1 \mu\text{m}$ , unas 10 veces superior al tamaño observado en el compuesto ternario. Con estas micrografías se pone de claro manifiesto que la adición de segundas fases a la matriz inhibe, en gran medida, el crecimiento de grano de la misma durante el proceso de SPS. Este hecho se ha puesto de manifiesto también en el Capítulo 4 (apartado 4.3) con los materiales de  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{nW}$ .

#### 5.6.3.2. Caracterización eléctrica

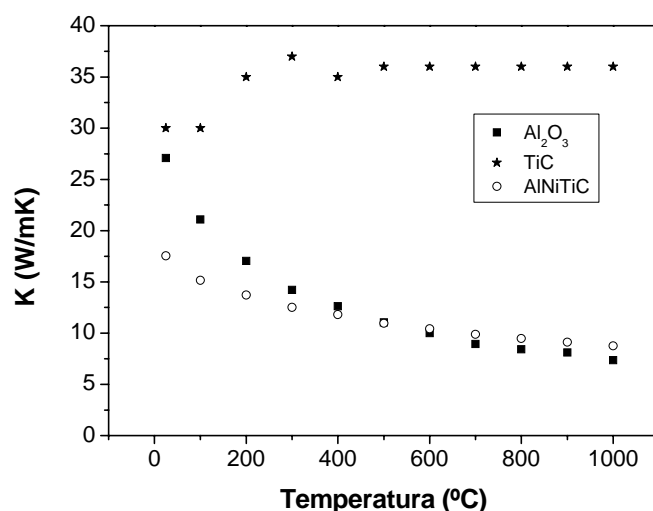
Para la caracterización eléctrica de estos materiales se ha medido la resistividad en  $\Omega\cdot\text{m}$ . Su valor describe el comportamiento de un material frente al paso de la corriente eléctrica, por lo que da una idea del carácter percolativo del compacto obtenido que es, en definitiva, lo que se pretendía obtener.

El valor de resistividad obtenido a temperatura ambiente para el compuesto de  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{nNi}/\text{nTiC}$  ha sido de  $3.15 \cdot 10^{-5} \pm 0.1 \cdot 10^{-5} \Omega\cdot\text{m}$ , lo que indica que el material es conductor eléctrico. A modo de comparación, la resistividad eléctrica de un metal, como es el Ni, es de  $7.2 \cdot 10^{-8} \Omega\cdot\text{m}$ .

La importancia de que estos materiales sean conductores eléctricos estriba en que puedan ser mecanizables por EDM (*“Electro Discharge Machining”*). La resistividad máxima admisible en un material para poder ser electromecanizado es 1-3  $\Omega \cdot m$ , muy superior a la correspondiente al compuesto ternario.

### 5.6.3.3. Conductividad Térmica

La conductividad térmica del material es un factor muy importante a tener en cuenta para las herramientas de corte. En la Figura 5.29 se muestran los valores de conductividad térmica para el compuesto ternario de  $Al_2O_3/nNi/nTiC$  calculados a partir de las medidas de difusividad térmica obtenidas mediante el método del pulso láser.

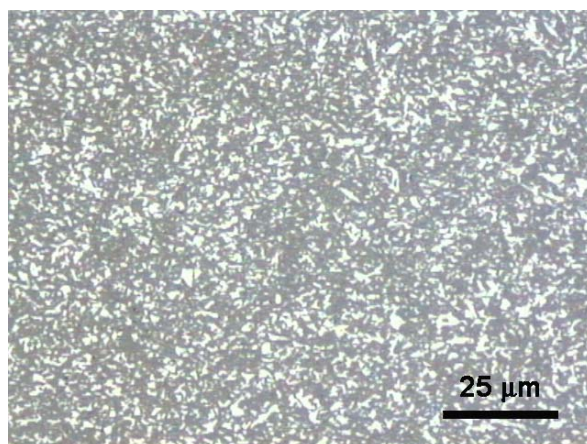


**Figura 5.29.** Conductividad térmica ( $K$ ) para el material compuesto de  $Al_2O_3/nNi/nTiC$  en comparación con valores típicos para la alúmina y el TiC.

A la vista de la figura se puede decir que, a temperaturas superiores a los 500°C, la conductividad térmica del nuevo material llega hasta incluso a superar el valor para una alúmina típica micrométrica y totalmente densa<sup>100</sup>. Es a altas temperaturas cuando se empieza a notar la contribución del TiC<sup>101</sup>, que posee un valor de conductividad térmica superior al de alúmina.

#### 5.6.4. CARACTERIZACIÓN DE UNA HERRAMIENTA DE CORTE COMERCIAL

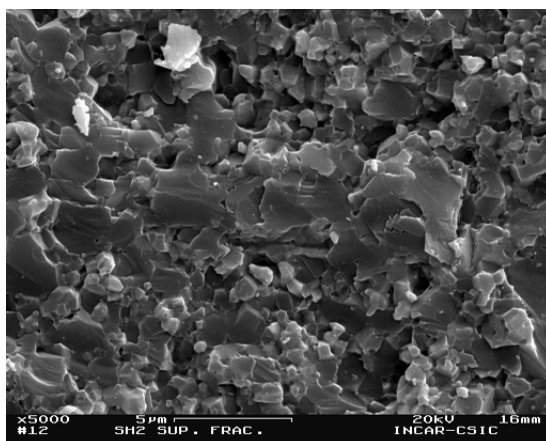
Se ha caracterizado una herramienta comercial de base alúmina para poder comparar sus propiedades mecánicas con las del nuevo material de  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{nNi}/\text{nTiC}$ . La herramienta se comercializa bajo el nombre SH2 por la casa CeramTec. Se engloba dentro de los productos de alta gama “*SPK-Mixed Ceramic*” y es un material compuesto consistente en alúmina y carburos y nitruros de titanio ( $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Ti}(\text{C},\text{N})$ ) con una excelente resistencia al desgaste y estabilidad en el corte a elevadas temperaturas. Su aplicación se centra en el mecanizado del acero y hierro fundido (grupo de aplicación ISO CM-K10). El grado SH2 presenta una microestructura submicrónica totalmente homogénea, ofreciendo, de este modo, unas resistencias mecánica y térmica muy elevadas además de cortes muy precisos.



**Figura 5.30.** Micrografía de microscopía óptica de la herramienta comercial SH2.

En la Figura 5.30 se muestra una micrografía tomada por microscopía óptica de la herramienta SH2. En esta micrografía, las partes más oscuras se corresponden con la alúmina y las más claras con los compuestos de Ti que forman parte de la estructura del material.

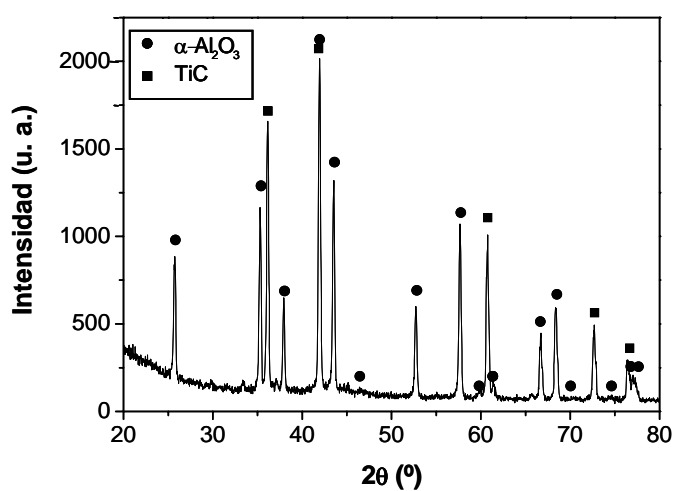
La Figura 5.31 muestra una micrografía de MEB correspondiente a su superficie de fractura.



**Figura 5.31.** Micrografía de MEB de la superficie de fractura de la herramienta comercial SH2.

El tipo de fractura es intergranular para la alúmina o el compuesto de Ti que presentan un tamaño de grano más pequeño, de  $1.2 \pm 0.6 \mu m$ , mientras que cuando presentan un tamaño de grano mayor ( $4 \pm 2 \mu m$ ), el tipo de fractura es transgranular. En general, el tamaño medio de grano es de, aproximadamente,  $2.5 \mu m$ .

Se realizó un análisis de composición por medio de la difracción de rayos X.



**Figura 5.32.** Difractograma de rayos X de la herramienta de corte comercial SH2.

En la Figura 5.32 se muestra el difractograma de rayos X obtenido, en el que se puede comprobar que la herramienta está constituida por  $\alpha-Al_2O_3$  y TiC.

### 5.6.5. PROPIEDADES MECÁNICAS DE LOS MATERIALES DE $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{nNi}/\text{nTiC}$ OBTENIDOS Y SU COMPARACIÓN CON UNA HERRAMIENTA COMERCIAL.

De forma complementaria, se han evaluado también las propiedades mecánicas más generales, como son dureza, tenacidad y resistencia al desgaste. Los resultados experimentales obtenidos se exponen a continuación, junto con los del nuevo material de  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}/\text{TiC}$  y los de la alúmina monolítica para su comparación.

#### 5.6.5.1. Dureza Vickers

Los resultados obtenidos para la dureza de las muestras de  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}/\text{TiC}$  y la alúmina monolítica, sinterizadas por SPS a  $1375^\circ\text{C}/3 \text{ min}/100 \text{ MPa}$  se muestran en la Tabla 5.5, así como la dureza de la herramienta comercial SH2. Las condiciones del ensayo fueron cargas aplicadas de 2 N durante 10 segundos.

**Tabla 5.5.** Valores de dureza obtenidos para la herramienta de corte comercial SH2 y los compactos de  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}/\text{TiC}$  y de alúmina monolítica sinterizados por SPS.

Composición	$H_v$ (GPa)
SH2	$19.5 \pm 0.9$
$\text{Al}_2\text{O}_3$	$19.9 \pm 0.9$
$\text{Al}_2\text{O}_3/2.5 \text{ \% vol. Ni} + 25 \text{ \% vol. TiC}$	$25.6 \pm 0.7$

Los valores de dureza obtenidos para este nuevo sistema de materiales con la tercera fase de TiC son incluso algo mayores que los conseguidos en el sistema alúmina/Ni para el mismo contenido metálico ( $25.0 \pm 0.9 \text{ GPa}$ ). El hecho de que la diferencia en durezas no haya sido aún mayor es consecuencia de haber aumentado la temperatura de sinterización, ya que, en los materiales con TiC, se ha tenido que subir la temperatura hasta  $225^\circ\text{C}$  para conseguir materiales densos, con un consiguiente crecimiento de grano. Hay que destacar que si las durezas se comparan con respecto a las de alúmina monolítica sinterizada a la misma temperatura, el aumento de dureza, en este caso, ronda el 30 %, que es un aumento mayor que el observado en el sistema



$Al_2O_3/Ni$  ( $\sim 15\%$ ). La adición del nano TiC ha contribuido, de un modo beneficioso, al valor de dureza obtenido en estos materiales.

A la vista de los resultados expuestos en la Tabla 5.5 se puede decir que, en cuanto a la dureza, el nuevo material de  $Al_2O_3/nNi/nTiC$  diseñado presenta unas condiciones mecánicas sensiblemente superiores que la herramienta comercial.

#### 5.6.5.2. Tenacidad

Los valores de tenacidad obtenidos experimentalmente para estos materiales se exponen en la Tabla 5.6. Las condiciones del ensayo de indentación fueron cargas aplicadas de 49 N (5 kg) durante 10 segundos.

**Tabla 5.6.** Valores de tenacidad obtenidos para los compactos de  $Al_2O_3/Ni/TiC$  y  $Al_2O_3$  sinterizados por SPS y la herramienta de corte comercial SH2.

Composición	$K_{IC}$ (MPa $m^{1/2}$ )
SH2	$3.9 \pm 0.1$
$Al_2O_3$	$3.5 \pm 0.1$
$Al_2O_3/2.5\% \text{ vol. Ni} + 25\% \text{ vol. TiC}$	$3.7 \pm 0.1$

La herramienta de corte comercial presenta un valor de tenacidad ligeramente superior que el nuevo material desarrollado y a la propia alúmina monolítica como consecuencia de su mayor tamaño de grano, pero esa pequeña diferencia ( $\sim 6\%$ ) no es ni mucho menos discriminatoria. Se puede decir que, por la tenacidad que presenta este nuevo material, sería totalmente apto para ser aplicado como herramienta de corte y/o mecanizado. Con respecto al material original de  $Al_2O_3/nNi$  2.5 % vol, la tenacidad es ligeramente superior ( $3.5 \pm 0.1 \text{ MPa}\cdot m^{1/2}$ ), pero el aumento está dentro del error de medida experimental.

#### 5.6.5.3. Resistencia mecánica

En la Tabla 5.7, se representan los valores de tensión de rotura obtenidos por el método de flexión en 3 puntos para los compuestos de alúmina-nNi (2.5 % vol.)-nTiC,

así como para la alúmina monolítica. En este caso, no se ha podido evaluar la resistencia mecánica de la herramienta de corte debido a la poca disponibilidad de material.

**Tabla 5.7.** Valores de tensión de rotura obtenidos para los compactos de  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}/\text{TiC}$  y alúmina monolítica sinterizados por SPS a  $1375^\circ\text{C}/3\text{min}/100\text{MPa}$ .

Composición	Tensión de rotura ( $\sigma_f$ ) (MPa)
$\text{Al}_2\text{O}_3/2.5\% \text{ vol. Ni} + 25\% \text{ vol. TiC}$	$537 \pm 88$
$\text{Al}_2\text{O}_3$	$395 \pm 36$

El valor de resistencia mecánica obtenido es bueno, un 50 % superior al de la alúmina monolítica sinterizada en las mismas condiciones. Es muy superior también a las especificaciones impuestas para las herramientas de corte comerciales (Tabla 5.9).

Dado que el valor de la tensión de rotura para la herramienta SH2 no se ha podido determinar experimentalmente, tomando como base la expresión general de la Mecánica de la Fractura (ecuación (5.11)), que relaciona la tensión,  $\sigma$ , con el tamaño de defecto,  $a$ , a través del factor de intensidad de tensiones,  $K$ , y el factor geométrico adimensional,  $f_I$ , correspondiente al tipo de defecto considerado, se puede hacer una estimación de su valor conociendo el tamaño de defecto y calculando  $f_I$  a partir de los datos del sistema  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}/\text{TiC}$  (asumiendo que el tipo de defecto es igual para ambos materiales):

$$K = \sigma f_I \sqrt{\pi a} \quad (5.11)$$

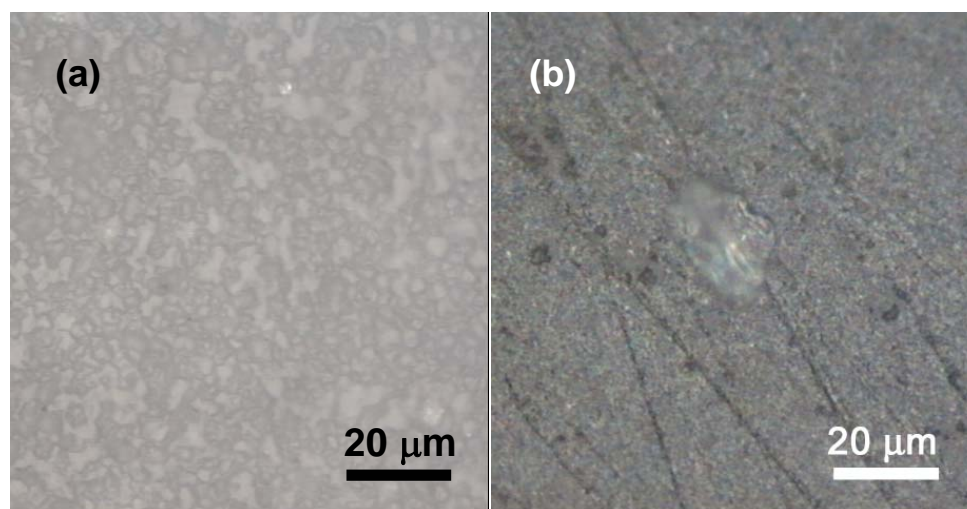
La resistencia mecánica para esta herramienta de corte SH2 se ha estimado en 200 MPa, valor bastante inferior al obtenido para el nuevo material de  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}/\text{TiC}$ , siendo estos valores lógicos de acuerdo con el carácter micro y nanoestructurado que presentan, respectivamente. Como se puede ver en la Tabla 5.9, este valor estimado no es muy dispar con los datos proporcionados para otras herramientas comerciales similares a la caracterizada.

#### 5.6.5.4. Resistencia al desgaste

Se realizó nuevamente el ensayo de abrasión convencional<sup>95</sup> para determinar la resistencia al desgaste de la alúmina monolítica y del material compuesto de  $Al_2O_3/Ni/TiC$ , bajo las mismas condiciones descritas en el apartado 5.5.4. Las velocidades de desgaste, calculadas a partir de la ecuación (5.10), se presentan en la Tabla 5.8.

**Tabla 5.8.** Velocidad de desgaste para la  $Al_2O_3$  y para el material  $Al_2O_3/Ni/TiC$ , sinterizados por SPS a  $1375^\circ C/3min/100 MPa$ .

Composición	$v(\mu m/s)$
$Al_2O_3/2.5\% \text{ vol. Ni} + 25\% \text{ vol. TiC}$	$0.046 \pm 0.001$
$Al_2O_3$	$3.58 \pm 0.55$



**Figura 5.33.** Micrografía de microscopía óptica correspondiente a (a)  $Al_2O_3$  y (b) material  $Al_2O_3/Ni/TiC$  sinterizados por SPS a  $1375^\circ C/3min/100MPa$  tras el ensayo de desgaste.

A partir de los resultados obtenidos, se puede concluir que la velocidad de desgaste de la alúmina monolítica es 2 órdenes de magnitud superior con respecto al compuesto de  $Al_2O_3/Ni/TiC$ . En este caso, se ha podido observar arranque de grano en las superficies de los materiales ensayados, en concreto, más arranques de menores

dimensiones en el caso de la alúmina monolítica en comparación con el material de  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}/\text{TiC}$ , tal y como se muestra en la Figura 5.33.

La elevada velocidad de desgaste de la alúmina es acorde a su tamaño de grano medio ( $3 \pm 1 \mu\text{m}$ ), considerando los datos recogidos en la Figura 5.24, donde se puede apreciar cómo el factor de desgaste aumenta con el tamaño medio de grano de material<sup>97</sup>.

#### 5.6.6. ESPECIFICACIONES DE HERRAMIENTAS COMERCIALES BASADAS EN c-BN

En la Tabla 5.9 se muestran las especificaciones requeridas para las herramientas de corte y mecanizado de aceros comerciales más avanzadas, recientemente desarrolladas por Kyocera<sup>102</sup>(2005), constituidas por nitruro de boro cúbico (c-BN) y carburo de titanio (TiC) o nitruro de titanio nanométrico (nTiN).

**Tabla 5.9.** Especificaciones requeridas para herramientas de corte y mecanizado de aceros conteniendo c-BN yTiC/nTiN .

Grado	2ª Fase	$d_{50}(\mu\text{m})$	$H_v$ (GPa)	$K_{IC}$ (MPa $\text{m}^{1/2}$ )	$\sigma_f$ (MPa)	Aplicación
KBN510	TiC	2	28	5	90-110	Mecanizado de aceros
KBN525	nTiN	<1	25	5	120-130	Corte de aceros endurecidos

#### 5.6.7. VALORACIÓN GLOBAL DEL COMPUESTO $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}/\text{TiC}$ COMO HERRAMIENTA

En la Figura 5.34 se muestran las herramientas de corte KBN510 y KBN525 fabricadas por Kyocera acompañadas de la microestructura de la KBN525 y también la microestructura de un c-BN convencional. Dentro de la misma figura se incluyen las herramientas de mecanizado SPK (grado en el que se incluye la herramienta SH2 caracterizada) de la empresa CeramTec.

En las herramientas KBN510 y KBN525 tan solo el inserto de la punta es lo que verdaderamente hace las funciones de corte, el resto de la herramienta está constituida por una pieza metálica.



Figura 5.34. Herramientas de corte y mecanizado comerciales de las empresas Kyocera y CeramTec.

En la Figura 5.35 se muestra un resumen comparativo de las diferentes propiedades mecánicas estudiadas en el nuevo material desarrollado con respecto a las herramientas de corte comerciales.

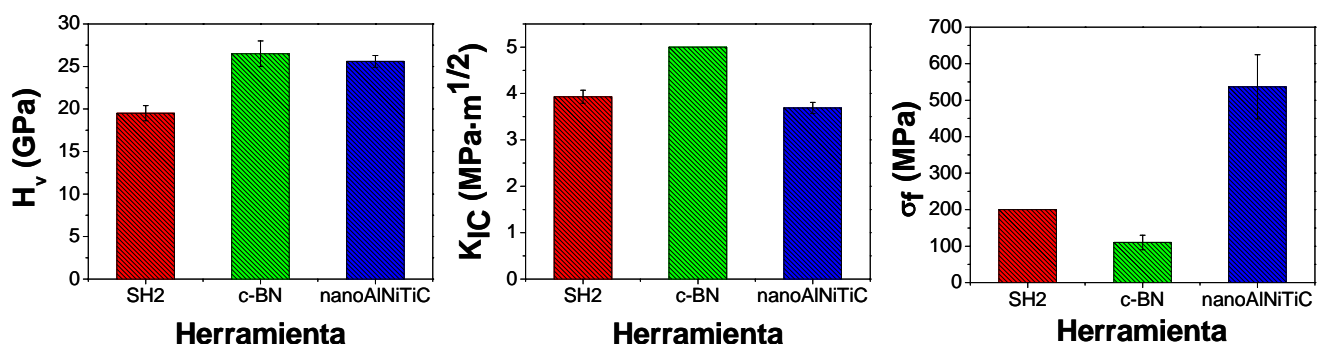


Figura 5.35. Resumen comparativo de las propiedades mecánicas evaluadas en las diferentes herramientas de corte comerciales y el nuevo material desarrollado.

En resumen, se puede decir que excepto para la tenacidad, para el resto de propiedades mecánicas, es decir, dureza y resistencia mecánica, el nuevo nanomaterial compuesto ternario cumple las expectativas exigidas y sería totalmente apto para ser aplicado como herramienta de corte o mecanizado. Teniendo en cuenta que los materiales más tenaces están basados en c-BN y requieren para su obtención temperaturas  $> 1800^{\circ}\text{C}$  y elevadas presiones ( $> 1 \text{ GPa}$ ), estos factores hacen que el coste de fabricación de los mismos sea mucho más elevado que el de los materiales nanométricos estudiados en este trabajo.

## BIBLIOGRAFÍA

- <sup>1</sup> Niihara K., Kim B.-S., Nakayama T., Kusunose T., Nomoto T., Hikasa A., Sekino T., “Fabrication of complex-shaped alumina/nickel nanocomposites by gelcasting process”, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 24, 3419–3425, (2004).
- <sup>2</sup> Isobe T., Daimon K., Ito K., Matsubara T., Hikichi Y., Ota T., “Preparation and properties of  $Al_2O_3/Ni$  composite from  $NiAl_2O_4$  spinel by in situ reaction sintering method”, *Ceramics Internacional*, 33, 1211-15, (2007).
- <sup>3</sup> Yao X., Huang Z., Chen L., Jiang D., Tan S., Michel D., Wan G., Mazerolles L., Pastol J.L., “Alumina-nickel composites densified by spark plasma sintering”, *Materials Letters*, 59, 2314-18, (2005).
- <sup>4</sup> Chen R.Z., Tuan W.H., “Presurless Sintering of  $Al_2O_3/Ni$  Nanocomposites”, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 19, 463-468, (1999).
- <sup>5</sup> Leela-adisorn U., Matsunaga T., Kobayashi Y., Choi S.M., Awaji H., “Soaking method for fabrication of alumina-based nanocomposites”, *Ceramics Internacional*, 31, 803-809, (2005).
- <sup>6</sup> Breval E., Deng Z., Chiou S., Pantano C.G., “Sol-gel prepared Ni-alumina composite materials-part I Microstructure and mechanical properties”, *J. Mater. Sci.*, 27, 6, 1464-68, (1992).
- <sup>7</sup> Breval E., Pantano C.G., “Sol-gel prepared Ni-alumina composite materials-part II Structure and Hot pressing temperature”, *J. Mater. Sci.*, 27, 20, 5463-69, (1992).
- <sup>8</sup> Kim B.-S., Sekino T., Yamamoto Y., Nakayama T., Kusunose T., Wada M., Niihara K., “Gelcasting process of  $Al_2O_3/Ni$  nanocomposites”, *Materials Letters*, 58, 17–20, (2003).
- <sup>9</sup> Zuo K.H., Jiang D.L., Lin Q.L., “ $Al_2O_3/Ni$  Laminar Ceramics Shaped by Tape Casting and Electroless Plating”, *J. Am. Ceram. Soc.*, 88 [9], 2659–2661, (2005).
- <sup>10</sup> Wang T., Kelly K.W., “Particulate strengthened Ni– $Al_2O_3$  microcomposite HARMs for harsh-environmental micromechanical applications”, *J. Micromech. Microeng.*, 15, 81–90, (2005).
- <sup>11</sup> Zuo K.H., Jiang D.L., Lin Q.L., “Fabrication and interfacial structure of  $Al_2O_3/Ni$  laminar ceramics”, *Ceramics International*, 32, 613–616, (2006).

- <sup>12</sup> Wei X.Y., Zhu Z.G., Prewett P.D., Jiang K., “Fabrication of Ni–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite microcomponent by electroforming”, *Microelectronic Engineering*, 84, 1256–1259, (2007).
- <sup>13</sup> Subbanna G.N., Rao C.N.R., “Metal-Ceramic Composites: A Study of Small Metal Particles (Divided Metals)”, *Mat. Res. Bull.*, 21, 1465-1471, (1986).
- <sup>14</sup> Kim B.S., Sekino T., Nakayama T., Kusunose T., Lee J. S., Niihara K., “Mechanical and magnetic properties of Alumina/Nickel nanocomposites prepared by Pulse Electric Current Sintering”, *J. Ceram. Soc. Jap.*, 11, 7, 457-460, (2003).
- <sup>15</sup> Tuan W.H., Liu S.M., Ho C.J., Lin C.S., Yang T.J., Zhang D.M., Fu Z.Y., Guo J.K., “Preparation of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>-Ni nanocomposites by pulse electric current and pressureless sintering”, *J. Eur. Ceram., Soc.*, 25, 3125-33, (2005).
- <sup>16</sup> Lu J., Gao L., Gui L., Guo J., “Preparation, thermal stability and sintering behaviour of Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> coated powders”, *Materials Chemistry and Physics*, 72, 352–355, (2001).
- <sup>17</sup> Breval E., Dodds G., Pantano C.G., “Properties and Microstructure of Ni-Alumina Composite Materials prepared by the sol/gel method”, *Mat. Res. Bull.*, 20, 1191-1205, (1985).
- <sup>18</sup> Rodeghiero E.D., Tse O.K., Chisaki J., Giannelis E.P., “Synthesis and properties of Ni- $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composites via sol-gel”, *Materials Science and Engineering A*, 195, 151-161, (1995).
- <sup>19</sup> Zhong Z., Mastai Y., Koltypin Y., Zhao Y., Gedanken A., “Sonochemical Coating of Nanosized Nickel on Alumina Submicrospheres and the Interaction between the Nickel and Nickel Oxide with the Substrate”, *Chem. Mater.*, 11, 2350-2359, (1999).
- <sup>20</sup> Steffens H.-D., Wielage B., Drozak J., “Interface phenomena and bonding mechanism of thermally-sprayed metal and ceramic composites”, *Surface and Coatings Technology*, 45, 299-308, (1991).
- <sup>21</sup> Pecharromán, C., Esteban-Betegón, F., Bartolomé, J.F., Richter, G., Moya, J.S., “Theoretical Model of Hardening in Zirconia-Nickel Nanoparticle Composites”, *Nanoletters*, 4, 747-751, (2004).
- <sup>22</sup> Jones S.A., Burtlich J.M., Üstündag E., Yoo J., Zehnder A.T., “Ceramic matrix composites-advanced high-temperature materials”, En *Materials Research Society symposium proceedings*, vol 365. Editado por Lowden R.A., Ferber M.K., Hellman J.R.,



Chawla K.K., DiPietro S.G., Pittsburgh, PA: Materials Research Society, p 53-58, (1995).

<sup>23</sup> Sun X., Yeomans J.A., “Influence of particle size distribution on ductile-phase toughening in brittle materials”, *J. Am. Ceram. Soc.*, 79, 2, 562-564, (1996).

<sup>24</sup> Li G.J., Huang X.X., Guo J.K., “Fabrication and mechanical properties of  $Al_2O_3$ -Ni composite from two different powder mixtures”, *Materials Science and Engineering A*, 352, 23-28, (2003).

<sup>25</sup> Vekinis G., Sofianopoulus E., Tomlison W.J., “Alumina Toughened with short nickel fibres”, *Acta Mater.*, 45 [11], 4651-4661, (1997).

<sup>26</sup> Winter A.N., Corff B.A., Reimanis I.E., Rabin B.H., “Fabrication of Graded Nickel–Alumina Composites with a Thermal-Behavior-Matching Process”, *J. Am. Ceram. Soc.*, 83 [9], 2147–54, (2000).

<sup>27</sup> Sekino T., Nakajima T., Ueda S., Niihara K., “Reduction and Sintering of a Nickel–Dispersed-Alumina Composite and Its Properties”, *J. Am. Ceram. Soc.*, 80 [5], 1139–48, (1997).

<sup>28</sup> Aldrich D.E., Fan Z. “Microstructural characterisation of interpenetrating nickel/alumina composites”, *Materials Characterization*, 47, 167– 173, (2001).

<sup>29</sup> Jones S.A., Burlitch J.M., “In situ formation of composites of alumina with nickel and with nickel aluminide”, *Mat. Lett.*, 19, 233-235, (1994).

<sup>30</sup> Fahrenholtz W.G., Ellerby D.T., Loehman R.E., “ $Al_2O_3$ –Ni Composites with High Strength and Fracture Toughness”, *J. Am. Ceram. Soc.*, 83 [5], 1279–80, (2000).

<sup>31</sup> Tuan W.H., Brook R.J., “The Toughening of Alumina with Nickel Inclusions”, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 6, 31-37, (1990).

<sup>32</sup> Tuan W.H., Wu H.H., Yang T.J., “The preparation of  $Al_2O_3$ /Ni composites by a powder coating technique”, *J. Mater. Sci.*, 30, 4, 855-859, (1995).

<sup>33</sup> Tuan W.H., Brook R.J., “Processing of Alumina/Nickel Composites”, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 10, 95-100, (1992).

<sup>34</sup> Chang L., Chen S.C., Tuan W.H., Brook R.J., “Interfacial Characterisation of  $Al_2O_3$ -Ni Composites”, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 12, 479-485, (1993).

- <sup>35</sup> Liu D.M., Tuan W.H., Chiu C.C., “Thermal diffusivity, heat capacity and thermal conductivity in  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Ni composite”, *Materials Science and Engineering B*, 31, 287-291, (1995).
- <sup>36</sup> Tuan W.H., Wu H.H., Chen R.Z., “Effect of Sintering Atmosphere on the Mechanical Properties of Ni/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  Composites”, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 17, 735-741, (1997).
- <sup>37</sup> Chen R.Z., Chiu Y.T., Tuan W.H., “Toughening alumina with both nickel and zirconia inclusions”, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 20, 1901-1906, (2000).
- <sup>38</sup> Wang T.C., Chen R.Z., Tuan W.H., “Oxidation resistance of Ni-toughened  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ”, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 23, 927-934, (2003).
- <sup>39</sup> Suh D.J., Park T., Kim J.H., Kim K.L., “Nickel–alumina aerogel catalysts prepared by fast sol–gel synthesis”, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 225, 168–172, (1998).
- <sup>40</sup> Krompiec S., Mrowiec-Białon J., Skutil K., Dukowicz A., Pajazk L., Jarzebski A.B., “Nickel–alumina composite aerogel catalysts with a high nickel load: a novel fast sol–gel synthesis procedure and screening of catalytic properties”, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 315, 297–303, (2003).
- <sup>41</sup> Oukacine L., Gitzhofer F., Abatzoglou N., Gravelle D., “Application of the induction plasma to the synthesis of two dimensional steam methane reforming Ni/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  catalyst”, *Surface & Coatings Technology*, 201, 2046–2053, (2006).
- <sup>42</sup> Zhang J., Xu H., Jin X., Ge Q., Li W., “Characterizations and activities of the nano-sized Ni/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  and Ni/La– $\text{Al}_2\text{O}_3$  catalysts for  $\text{NH}_3$  decomposition”, *Applied Catalysis A: General*, 290, 87–96, (2005).
- <sup>43</sup> Akande A.J., Idem R.O., Dalai A.K., “Synthesis, characterization and performance evaluation of Ni/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  catalysts for reforming of crude ethanol for hydrogen production”, *Applied Catalysis A: General*, 287, 159–175, (2005).
- <sup>44</sup> Hou Z., Zheng X., Yashima T., “High Coke-Resistance of K-Ca-Promoted Ni/ $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  Catalyst for  $\text{CH}_4$  Reforming with  $\text{CO}_2$ ”, *React. Kinet. Catal. Lett.*, 84 (2), 229-235, (2005).
- <sup>45</sup> Comas J., Mariño F., Laborde M., Amadeo N., “Bio-ethanol steam reforming on Ni/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  catalyst”, *Chemical Engineering Journal*, 98, 61–68, (2004).

- <sup>46</sup> Watanabe M., Yamashita H., Chen X., Yamanaka J., Kotobuki M., Suzuki H., Uchida H., “Nano-sized Ni particles on hollow alumina ball: Catalysts for hydrogen production”, *Applied Catalysis B: Environmental*, 71, 237–245, (2007).
- <sup>47</sup> Hsieh C-T., Chou Y-W., Lin J-Y., “Fabrication and electrochemical activity of Ni-attached carbon nanotube electrodes for hydrogen storage in alkali electrolyte”, *Int. J. of Hydrogen Energy*, 32, 3457 – 3464, (2007).
- <sup>48</sup> Jeona K-J., Theodoreb A., Wua C-Y., Caic M., “Hydrogen absorption/desorption kinetics of magnesium nano-nickel composites synthesized by dry particle coating technique”, *Int. J. of Hydrogen Energy*, 32, 1860 – 1868, (2007).
- <sup>49</sup> Songa M-Y., Kwona S-N., Mummb D.R., Hongc S-H., “Development of Mg-oxide–Ni hydrogen-storage alloys by reactive mechanical grinding”, *Int. J. of Hydrogen Energy*, 32, 3921 – 3928, (2007).
- <sup>50</sup> Zhao H., Draelants D.J., Baron G.V., “Preparation and characterisation of nickel-modified ceramic filters”, *Catalysis Today*, 56, 229–237, (2000).
- <sup>51</sup> Craighead H.G., Bartynsky R., Buhrman A., Wojcik L., Sievers A.J., “Metal/Insulator composite selective absorbers”, *Solar Energy Materials*, 1, 105-124, (1979).
- <sup>52</sup> Sathiaraj T.S., Thangaraj R., Agnihotri O.P., “Ni- $Al_2O_3$  Cermet Solar Absorbers by RF Planar Magnetron Sputtering For High Temperature Applications”, *Solar Energy Materials*, 18, 343-356, (1989).
- <sup>53</sup> Karmhag R., Tesfamichael T., Niklasson G.A., Wäckelgård E., Nygren M., “Oxidation kinetics of nickel solar absorber nanoparticles”, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 34, 400–406, (2001).
- <sup>54</sup> Boström T.K., Wäckelgård E., Westin G., “Anti-reflection coatings for solution-chemically derived nickel-alumina solar absorbers”, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 84, 183–191, (2004).
- <sup>55</sup> Boström T.K., Westin G., Wäckelgård E., “Optimization of a solution-chemically derived solar absorbing spectrally selective surface”, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 91, 38–43, (2007).
- <sup>56</sup> Suh N.P., Fillion P.D., “Optimization of cutting tool properties through the development of alumina cermet”, *Wear*, 62, 123–137, (1980).

- <sup>57</sup> Kaner, R.B., Gilman, J.J., Tolbert S.H., “Designing Superhard materials”, *Science* 308, 1268-1269, (2005).
- <sup>58</sup> Solozhenko, V.L., Gregoryanz, E., “Synthesis of superhard materials”. *Materials Today*, 8 [11], 44-51, (2005).
- <sup>59</sup> Moya, J.S., Lopez-Esteban, S., Pecharromán, C., “The challenge of ceramic/metal microcomposites and nanocomposites”, *Progress in Materials Science*, 52, 1017-1090, (2007).
- <sup>60</sup> Esteban Betegón F., “Nuevos materiales percolativos cerámica-metal micro y nanoestructurados (BaTiO<sub>3</sub>/Ni, SrTiO<sub>3</sub>/Ni y 3Y-TZP/Ni)”, Tesis Doctoral, Universidad Autónoma de Madrid, Madrid (2004).
- <sup>61</sup> Esteban-Betegón F., Lopez-Esteban S., Requena J., Pecharromán C., Moya J.S., “Obtaining Ni Nanoparticles on 3Y-TZP Powder from Nickel Salts”, *J. Am. Ceram. Soc.*, 89 [1], 144–150, (2006).
- <sup>62</sup> Lopez-Esteban S., Rodriguez-Suarez T., Esteban-Betegón F., Pecharromán C., Moya J.S., “Mechanical properties and interfaces of zirconia/nickel in micro - and nanocomposites”, *J. Mater. Sci.*, 41 (16), 5194-5199, (2006).
- <sup>63</sup> Yao X., Huang Z., Chen L., Jiang D., Tan S., Michel D., Wang G., Mazerolles L., Pastol J.L., “Alumina–nickel composites densified by spark plasma sintering”, *Materials Letters*, 59, 2314 – 2318, (2005).
- <sup>64</sup> Kim B-S., Sekino T., Nakayama T., Wada M., Lee J-S., Niihara K., “Pulse electric current sintering of alumina/nickel nanocomposites”, *Mat. Res. Innovat.*, 7, 57–61, (2003).
- <sup>65</sup> Estellé J., Salagre P., Cesteros Y., Serra M., Medina F., Sueiras J.E., “Comparative study of the morphology and surface properties of nickel oxide prepared from different precursors”, *Solid State Ionics*, 156, 233-243, (2003).
- <sup>66</sup> Oh S., Sando M., Niihara K., “Processing and Properties of Ni-Co Alloy Dispersed Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanocomposites”, *Scripta Mater.*, 39 [10], 1413-1418, (1998).
- <sup>67</sup> Lamer V.K., Dinegar R.H., “Theory, Production and Mechanism of Formation of Monodispersed Hydrosols”, *J. Am. Chem. Soc.*, 72 (11), 4847-4854, (1950).
- <sup>68</sup> Torrecillas R., Blanco A., Brito M.E., López C., Míguez M., Meseguer F., Moya J.S., “Microstructural study of CdS/opal composites”, *Acta mater.*, 48, 4653–4657, (2000).

- <sup>69</sup> Nanda K. K., “Bulk cohesive energy and surface tension from the size-dependent evaporation study of nanoparticles”, *Appl. Phys. Lett.*, 87 (2), 021909, (2005).
- <sup>70</sup> Dobedoe R.S., West G.D., Lewis M.H., “Spark plasma sintering of ceramics: underestimating temperature distribution enables more realistic comparison with conventional sintering”, *Advances in Applied Ceramics*, 104, 110-116, (2005).
- <sup>71</sup> Ohtani H., Hasebe M., Nishizawa T., “Calculation of Fe-C, Co-C and Ni-C Phase Diagrams”, *Transactions ISIJ*, 24, 857-864, (1984).
- <sup>72</sup> Fonseca F.C., Goya G.F., Jardim R.F., Carreño N.L.V., Longo E., Leite E.R., Muccillo R., “Magnetic properties of Ni:SiO<sub>2</sub> nanocomposites synthesized by a modified sol-gel method”, *Appl. Phys. A*, 76, 621-623, (2003).
- <sup>73</sup> Fonseca F.C., Goya G.F., Jardim R.F., Muccillo R., Carreño N.L.V., Longo E., Leite E.R., “Superparamagnetism and Magnetic Properties of Ni Nanoparticles Embedded in SiO<sub>2</sub>”, *Phys. Rev. B*, 66, 104406, (2002).
- <sup>74</sup> Safarikova M., Safarik I., “Magnetic solid-phase extraction”, *J. Magn. Magn. Mater.*, 194, 108-112, (1999).
- <sup>75</sup> Weitschies W., Kötitz R., Bunte T., Trahms L., “Determination of relaxing or remanent nanoparticle magnetization provides a novel binding-specific technique for the evaluation of immunoassays”, *Pharm. Pharmacol. Lett.*, 7 (1), 5-8, (1997).
- <sup>76</sup> Rheinländer T., Kötitz R., Weitschies W., Semmler W., “Magnetic fractionation of magnetic fluids”, *J. Magn. Magn. Mater.*, 219, 219-228, (2000).
- <sup>77</sup> S.W. Charles and J. Popplewell, “*Properties and applications of magnetic liquids* *Hand Book of Magnetic Materials*”, vol 2, ed. Buschow K.H.J., 153, (1986).
- <sup>78</sup> Merbach A.E., Tóth E., “*The Chemistry of Contrast Agents in Medical Magnetic Resonance Imaging*”, Chichester, UK, ed. Wiley, (2001).
- <sup>79</sup> Hütten A.J., Sudfeld D., Ennen I., Reiss G., Hachmann W., Heinzmann U., Wojczykowski K., Jutzi P., Saikaly W., Thomas G., “New magnetic nanoparticles for biotechnology”, *J. Biotech.*, 112, 47-63, (2004).
- <sup>80</sup> Cullity B.D., “Introduction to magnetic materials”, pp. 117-119 y 309-311, Ed. Addison-Wesley, California (1972).
- <sup>81</sup> Kittel C., Galt J.K., Campbell W.E., “Crucial experiment demonstrating single domain property of fine ferromagnetic powders”, *Phys. Rev.*, 77, 725, (1950).

- <sup>82</sup> Chen C., Kitakami O., Shimada Y., "Particle size effects and surface anisotropy in Fe-based granular films", *J. Appl. Phys.*, 84, 2184-2188, (1998).
- <sup>83</sup> Chen J.P., Sorensen C.M., Klabunde K.J., Hadjipanayis G.C., "Enhanced magnetization of nanoscale colloidal cobalt particles", *Phys. Rev. B.*, 51, 11527-11532, (1995).
- <sup>84</sup> Sekino, T., Nakajima T., Niihara K., "Mechanical and magnetic properties of nickel dispersed alumina-based nanocomposites", *Matt. Lett.*, 29, 165-169, (1996).
- <sup>85</sup> Veprek S., "The search for novel, superhard materials", *J. Vac. Sci. Technol. A*, 17 [5], 2401-2420, (1999).
- <sup>86</sup> Ebrahimi F., Bourne G.R., Nelly M.S., Matthews T.E., "Mechanical properties of nanocrystalline nickel produced by electrodeposition", *Nanostruct. Mater.*, 11, 343-350, (1999).
- <sup>87</sup> Gleiter H., "Nanocrystalline Materials", *Prog. in Mat. Sci.*, 33, 223-315, (1989).
- <sup>88</sup> Gryaznov V.G., Trusov L.I., "Size effects in micromechanics of nanocrystals", *Progress Mater. Sci.*, 37, 289-401, (1993).
- <sup>89</sup> Gryaznov V.G., Polonsky A., Romanov A.E., Trusov L.I., "Size effects of dislocation stability in nanocrystal", *Phys. Rev. B*, 44, 42-46, (1991).
- <sup>90</sup> Kirkpatrick S., "Percolation and Conduction", *Rev. Modern Phys.*, 45, 574-588, (1973).
- <sup>91</sup> Stauffer D., "Scaling theory of percolation clusters", *Phys. Reports*, 54, 1-74, (1979).
- <sup>92</sup> Pecharromán C., Iglesias J.E., "Modeling Particle Size and Clumping Effects in the IR Absorbance Spectra of Dilute Powders", *Appl. Spectroscopy*, 50, 1553-1562, (1996).
- <sup>93</sup> Nettelblad B., Mårtensson E., Öneby C., Gäfvert U., Gustafsson A., "Two percolation thresholds due to geometrical effects: experimental and simulated results", *J. Phys. D: Appl. Phys.* 36, 399-4905, (2003).
- <sup>94</sup> Miyayama M., Koumoto K., Yanagida H., "Engineering Properties of Single Oxides," *Engineered Materials Handbook*, Vol. 4, pp. 748-757 (1991), editado por S.J. Schneider, Jr., publicado por ASM International.

- <sup>95</sup> Ortiz-Merino J.L., Todd R.I., “Relationship between wear rate, surface pullout and microstructure during abrasive wear of alumina and alumina/SiC nanocomposites”, *Acta Mater.*, 53, 3345-3357, (2003).
- <sup>96</sup> Hutchings I.M., “Tribology: Friction and wear of engineering materials”, London, Ed Edward Arnold (1992). Butterworth-Heinemann, Oxford, p. 273, (2001).
- <sup>97</sup> Singha Roy R., Basu D., “Distinct Wear Characteristics of Submicrometer-Grained Alumina in Air and Distilled Water: A Brief Analysis on Experimental Observation”, *J. Am. Ceram. Soc.*, 90 [9], 2987-2991, (2007).
- <sup>98</sup> Gutierrez-Gonzalez C.F., Diaz L.A., Lopez-Esteban S., Pecharroman C., Moya J.S., Torrecillas R., “Zirconia/Nickel/Titanium carbide nanocomposites for electro discharge machining”, Enviado a la revista *Composites Science and Technology*
- <sup>99</sup> Bast R., “On the use of Dispersants and Deflocculants”, *cfi/Ver. DKG*, 67 [9], 395-398, (1990).
- <sup>100</sup> Barea R., Belmonte M., Osendi M.I., Miranzo P., “Thermal conductivity os  $Al_2O_3/SiC$  platelet compositres”, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 23, 1773-1778, (2003).
- <sup>101</sup> Cahill D.G., Lee S.-M-, Selinder T.I., “Termal conductivity of  $kAl_2O_3$  and  $a-Al_2O_3$  wear resistant coatings”, *J. Appl. Phys.*, 83 (11), 5783-5786, (1998).
- <sup>102</sup> “KIC Offers Micrograin CBN Cutting Tool Grades”, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 84 (11), 11, (2005).





## ***CAPÍTULO 6***

### ***CONCLUSIONES***

---



## 6.1. CONCLUSIONES

Del presente trabajo de tesis, se pueden extraer las siguientes conclusiones:

- Se ha conseguido desarrollar por vía húmeda convencional, y por primera vez en la literatura, compactos densos (densidad >99 % de la teórica) cerámica/metal microestructurados pertenecientes al sistema  $\text{MgAl}_2\text{O}_4/\text{W}$ . Estos compactos presentan un gran interés como futuros componentes estructurales debido a sus buenas características mecánicas y su elevada refractariedad ( $T_f > 2000^\circ\text{C}$ ). Con las inclusiones de W se consiguen aumentar los valores de módulo elástico (E) y tensión de rotura ( $\sigma_f$ ) de la matriz. Pero el resultado más impactante, en cuanto a propiedades mecánicas se refiere, es que se ha conseguido desarrollar un material tolerante a los defectos, que presenta un comportamiento tipo curva-R y un significativo aumento de los valores de  $K_{I0}$  y  $K_{IC}$  con el contenido metálico. Esto hace que el material sea poco susceptible a la propagación subcrítica de grietas. Todas estas mejoras en el comportamiento mecánico del material son consecuencia de un excelente acoplamiento en la interfase entre la cerámica y el metal como se ha podido observar por MET de alta resolución. También se ha podido observar un crecimiento epitaxial de las nanopartículas de W sobre los granos de espinela con una perfecta continuidad estructural.
- Se han conseguido obtener por SPS materiales densos de  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{nW}$  de elevada dureza (en torno a los 25 GPa) con estructuras que tienden a ser percolativas formadas por agregados de alúmina <60  $\mu\text{m}$  rodeados por una fase continua de material compuesto de  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{nW}$ .
- Se ha obtenido, también por SPS, un material superduro ( $H_v = 25$  GPa) de  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{nNi}$  con un contenido metálico del 2.5 % vol. Este material con esta composición ha resultado presentar valores de tensión de rotura ( $\sigma_f$ ) superiores a los de la alúmina monolítica sinterizada en las mismas condiciones. El tamaño nanométrico del Ni ( $d < 50$  nm) ha sido determinante a la hora de obtener unos valores de resistencia al desgaste sorprendentes, nunca vistos con anterioridad:

la velocidad de desgaste para el material compuesto ha resultado ser hasta casi 2 órdenes de magnitud inferior al valor correspondiente a la alúmina monolítica nanométrica sinterizada en las mismas condiciones ( $d \sim 0.3 \mu\text{m}$ ), y hasta aproximadamente 3 órdenes de magnitud inferior al valor correspondiente a una alúmina técnica convencional de tamaño de grano medio en torno a  $4 \mu\text{m}$ .

- Tomando como base la composición del 2.5 % vol. de contenido metálico del sistema  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}$ , se ha obtenido por SPS un compuesto ternario con la adición de una nueva fase de TiC nanométrico. Dicho compacto es conductor eléctrico y, por tanto, electromecanizable, y presenta unos valores de conductividad térmica superiores a los de una alúmina técnica convencional a elevadas temperaturas ( $>500^\circ\text{C}$ ), así como una resistencia al desgaste similar a la de un compuesto covalente superduro ( $\text{CB}_4$ ). En consecuencia, teniendo en cuenta las especificaciones requeridas para las herramientas de corte y/o mecanizado de aceros comerciales, sería un material totalmente apto para cumplir esas funciones por su tenacidad acorde a las de las herramientas de base alúmina, su elevada dureza (25.6 GPa), similar a la que presentan las herramientas de base c-BN, y valores de tensión de rotura ( $\sigma_f$ ) entre 2 y 3 veces superiores a los que presentan dichas herramientas comerciales más avanzadas.

***PUBLICACIONES  
DERIVADAS DE LA MEMORIA***

---



## PUBLICACIONES DERIVADAS DE LA MEMORIA

1. S. López-Esteban, T. Rodriguez-Suarez, F. Esteban-Betegón, C. Pecharromán, J.S. Moya, “MECHANICAL PROPERTIES AND INTERFACES OF ZIRCONIA/NICKEL IN MICRO - AND NANOCOMPOSITES”, *Journal of Materials Science*, 41 (16), 5194-5199, (2006).
2. A. Morales-Rodríguez, D. Gomez-García, T. Rodriguez-Suarez, S. Lopez-Esteban, C. Pecharromán, J.S. Moya, A. Domínguez-Rodríguez, “ANOMALOUS HIGH ACTIVATION ENERGY FOR CREEP IN NANOSTRUCTURED 3YTZP/NI CERMETS”, *Journal of the European Ceramic Society*, 27 (11), 3295-3299, (2007).
3. T. Rodriguez-Suarez, S. Lopez-Esteban, J.F. Bartolomé, J.S. Moya, “MECHANICAL PROPERTIES OF ALUMINA-RICH MAGNESIUM ALUMINATE SPINEL/TUNGSTEN COMPOSITES”, *Journal of the European Ceramic Society*, 27 (11), 3339-3344, (2007).
4. J.S. Moya, T. Rodriguez-Suarez, S. Lopez-Esteban, C. Pecharromán, R. Torrecillas, L.A. Diaz, M. Nygren, “DIAMOND-LIKE HARDENING OF ALUMINA/NI NANOCOMPOSITES”, *Advanced Engineering Materials*, 9 (10), 898-901, (2007).
5. T. Rodriguez-Suarez, L.A. Diaz, S. Lopez-Esteban, C. Pecharromán, A. Esteban-Cubillo, L. Gremillard, R. Torrecillas, J.S. Moya, “EPITAXIAL GROWTH OF MONODISPERSED TUNGSTEN NANOPARTICLES ON ALUMINA AND SPINEL SURFACES”, *Enviado a Nanotechnology*.

## **PATENTE**

José Serafín Moya Corral, Carlos Pecharromán García, Sonia López Esteban, Teresa Rodríguez Suárez, Luis Antonio Díaz Rodríguez y Ramón Torrecillas San Millán.  
“MATERIAL NANOESTRUCTURADO ÓXIDO CERÁMICO/n-W,  
PROCEDIMIENTO DE OBTENCIÓN Y SUS APLICACIONES”.

Nº de solicitud: 200602968

Entidad Titular: Consejo Superior de Investigaciones Científicas.







### A1.1. SISTEMA $\text{MgAl}_2\text{O}_4/\text{nW}$

En base al estudio desarrollado a lo largo del Capítulo 3 de esta memoria sobre el sistema  $\text{MgAl}_2\text{O}_4/\text{W}$  a nivel micrométrico, y en los fundamentos expuestos con anterioridad sobre la selección de este nuevo sistema cerámica/metal, se ha intentado abordar el sistema en la escala nanométrica.

Ya que el fundamento del procesamiento de estos nanomateriales son los centros activos que presentan las partículas cerámicas oxídicas en superficie, si se tiene en cuenta que el punto isoeléctrico de la espinela<sup>1</sup> (9.9) es mayor que el de la alúmina (8.7), se puede esperar una mayor población de grupos  $\text{OH}^-$  en su superficie. Tsyganenko *et al.*<sup>2</sup> han estimado una concentración de grupos hidroxilo en superficie con un valor de aproximadamente  $15/\text{nm}^2$  para la estructura de la espinela (en el caso de la alúmina era  $10/\text{nm}^2$ ).

Para optimizar la dureza de un material nanocompuesto cerámica/metal, sería necesario aumentar la fracción de la fase dura aumentando las relaciones  $r_0/R$  o  $r_0/D$ , siendo  $r_0$  el radio de las nanopartículas,  $R$  el radio de la matriz cerámica y  $D$  el diámetro de la fase dura (nanopartícula + recubrimiento cerámico). Esto se puede conseguir empleando matrices con tamaño de grano muy pequeño<sup>3</sup>. Sin embargo, durante la sinterización, se puede producir un crecimiento de grano exagerado ya que la velocidad de crecimiento de las nanopartículas cerámicas es muy elevada, salvo que se produzca un “*efecto pinning*” gracias a la adición de la segunda fase metálica. Por ello, dada la dificultad de disponer durante el desarrollo de esta tesis de una espinela comercial nanométrica, a modo de aproximación, se comenzó el estudio realizando la composición de la espinela refractaria molida empleada en los materiales compuestos estudiados en el Capítulo 3 con nanopartículas de W con un bajo contenido metálico, 1 % vol., esperando, de este modo, que no creciera de forma apreciable durante la sinterización.

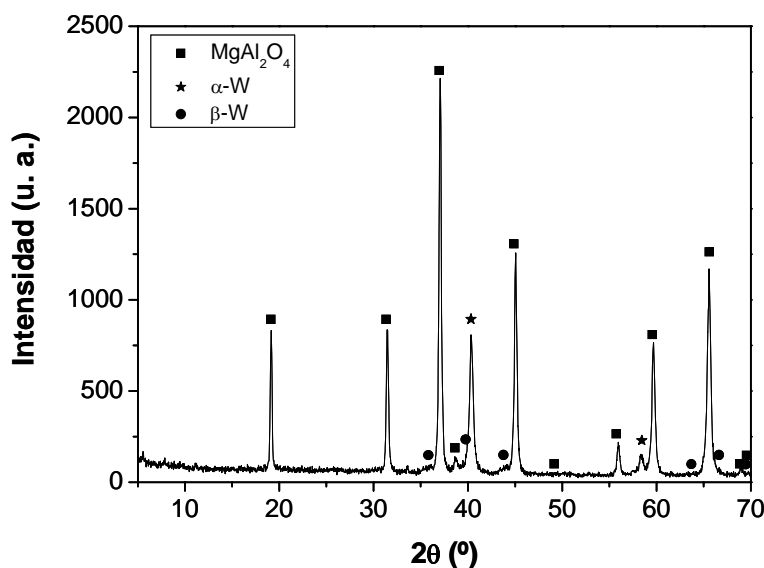
### A1.2. PROCESAMIENTO DE LOS MATERIALES

El procesamiento seguido para este polvo nanoestructurado ha sido idéntico al descrito en el apartado 4.2.2 de la memoria. En este caso, tan sólo se preparó la composición con el contenido del 1 % vol. de W.

La espinela se muele previamente con bolas de circonia (99.9 % pureza) durante 3 horas en agua destilada para reducir su tamaño de grano hasta, aproximadamente, 1.5  $\mu\text{m}$ ; posteriormente se calcina a 600°C/1h para eliminar posibles restos de cualquier aditivo que pueda traer de su procesamiento industrial. El polvo cerámico se tamiza < 63  $\mu\text{m}$  y se pone en suspensión alcohólica (etanol) para proceder a su composición con el metal.

### A1.3. CARACTERIZACIÓN DEL POLVO

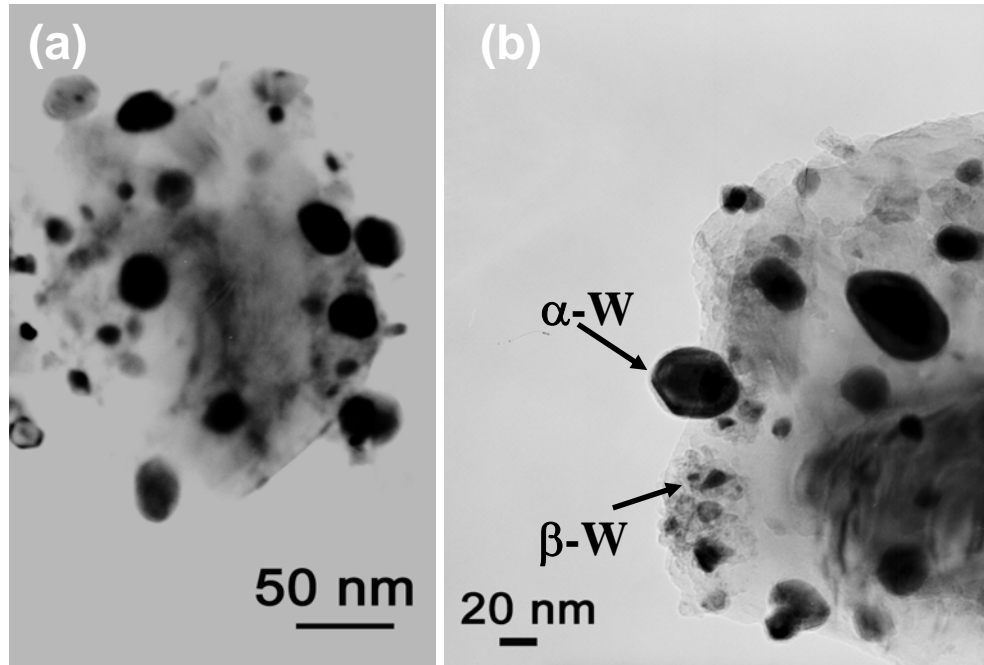
Tras el tratamiento térmico de reducción nos aseguramos que todo el óxido de wolframio (VI) se había reducido a metal. En la Figura A3.1 se muestra el difractograma de rayos X correspondiente al polvo reducido. Al igual que ocurría en el polvo compuesto de  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{W}$  de bajo contenido en W, se observa la presencia de dos fases metálicas: la  $\alpha$  que se asocia a las partículas más grandes, y la  $\beta$  que se correspondería con las partículas de menos de 10 nm.



**Figura A3.1.** Difractograma de rayos X correspondiente al polvo de  $\text{MgAl}_2\text{O}_4/\text{nW}$  con un contenido metálico del 1 % vol.

En la Figura A3.2, se muestran micrografías de MET para el polvo compuesto de  $\text{MgAl}_2\text{O}_4/\text{nW}$ . A la vista de las micrografías, se puede concluir que las partículas de  $\beta$ -W se podían observar de un modo más claro en el caso de la alúmina (expuesto en el

Capítulo 4) que en la espinela. Esto se debe a la superficie rugosa que presenta ésta última por provenir de una molienda de atrición.



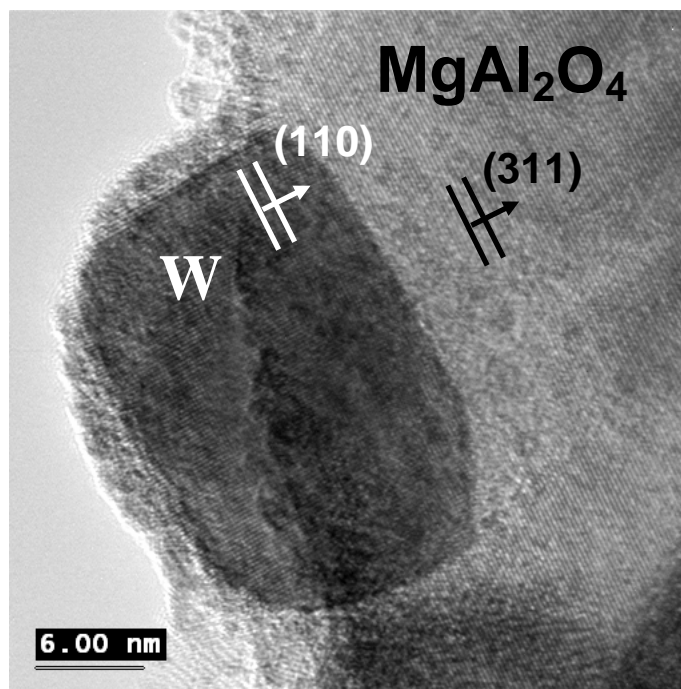
**Figura A3.2.** Micrografías de MET del polvo compuesto nanoestructurado de  $MgAl_2O_4/nW$ .

Para este material se realizó también un estudio de microscopía electrónica de transmisión de alta resolución para determinar, al igual que en el caso de la alúmina, la posible presencia de un crecimiento epitaxial de las nanopartículas metálicas sobre la cerámica.

En la Figura A3.3 se muestra una micrografía de MET de alta resolución donde se puede apreciar que, en este caso, también se ha producido el crecimiento epitaxial. En este caso la determinación de los planos ha sido por observación directa, sin necesidad de aplicar ningún tipo de tratamiento de análisis a la imagen.

Para este sistema en particular, los planos que constituyen la epitaxia son  $(311)_{MgAl_2O_4} \parallel (110)_W$ . Las distancias iterplanares son  $d(110)_{\alpha-W} = 2.24 \text{ \AA}$  y  $d(311)_{MgAl_2O_4} = 2.44 \text{ \AA}$ , la diferencia entre ellas es  $< 8\%$ .

Estos planos epitaxiales son diferentes que los encontrados en el caso de los compuestos de alúmina/W. Esto es debido a que ambas cerámicas poseen estructuras cristalográficas diferentes: la alúmina es hexagonal mientras que la espinela es cúbica.



**Figura A3.3.** Micrografía de MET de alta resolución donde se puede apreciar el crecimiento epitaxial de las nanopartículas de W sobre la superficie de la espinela.

## BIBLIOGRAFÍA

- <sup>1</sup> Greenwood R., Kendall K., “Acoustophoretic investigation of aqueous suspensions of three different spinel powders”, *British Ceramics Transactions*, 97 [4], 174-179, (1998).
- <sup>2</sup> Tsyganenko A.A., Mirnov K.S.S., Rzhetskij A.M., Mardilovich P.P., “Infrared spectroscopic evidence for the structural OH groups of spinel alumina modifications”, *Materials Chemistry and Physics*, 26, 35-46, (1990).
- <sup>3</sup> Pecharromán C., Esteban-Betegón F., Bartolomé J.F., Richter G., Moya J.S., “Theoretical Model of Hardening in Zirconia-Nickel Nanoparticle Composites”, *Nanoleters*, 4, 474-751, (2004).



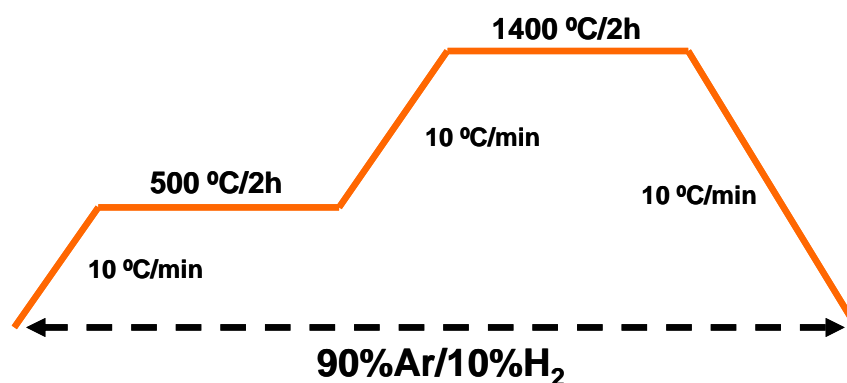




## A2.1. SISTEMA ALÚMINA/Ni POR SINTERIZACIÓN CONVENCIONAL

Dado que dentro del sistema Alúmina/nNi presentado en el Capítulo 5 la composición que resultó tener un mayor interés tecnológico fue la del 2.5 % vol. de Ni, se probó a obtener un material denso por sinterización en horno convencional en atmósfera de 90%Ar/10%H<sub>2</sub>.

Para evitar los problemas de fusión de las nanopartículas metálicas durante el tratamiento térmico, el ciclo de sinterización utilizado fue el que se expone en la Figura A2.1.



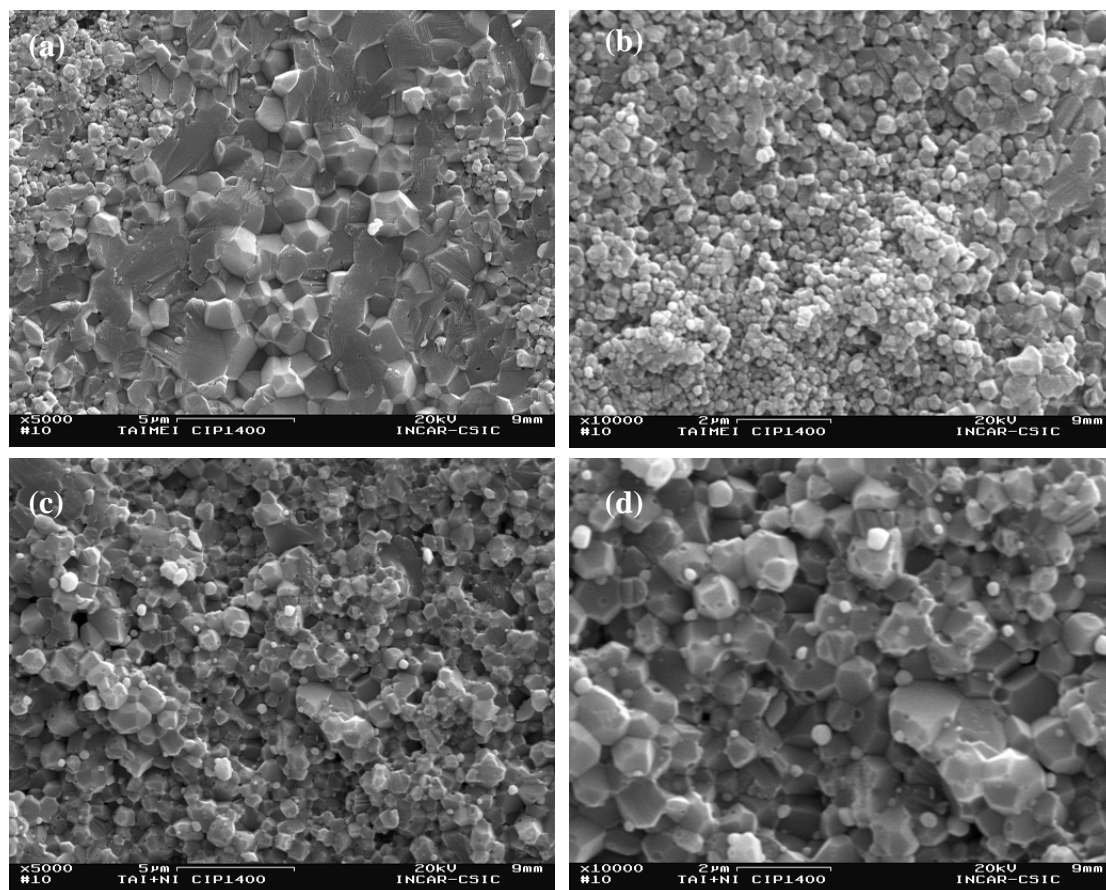
**Figura A2.1.** Ciclo de sinterización convencional empleado para los materiales de alúmina/nNi.

Para la sinterización del polvo de forma convencional, este requiere de un prensado isostático previo (presión de 200 MPa), donde se le da una forma de probeta cilíndrica de, aproximadamente, 5 mm de diámetro.

El ciclo térmico de sinterización consta de dos etapas, una inicial a 500°C durante dos horas para reducir el NiO formado como consecuencia de la pasivación de las nanopartículas de Ni metálico y una final de 1400°C durante dos horas para sinterizar la muestra. Las rampas de calentamiento y enfriamiento se fijan en una velocidad de 10°C/min. No se ha subido más la temperatura en la segunda etapa del ciclo para evitar la fusión de las nanopartículas de níquel.

## A2.2. CARACTERIZACIÓN MICROSCÓPICA DE LOS COMPACTOS OBTENIDOS

En las siguientes micrografías obtenidas mediante MEB (Figura A2.2) se pueden observar las superficies de fractura de la alúmina monolítica y del material compuesto con un contenido en Ni del 2.5 % vol. En el caso de la alúmina, Figura A2.2 (a) y (b), se puede observar un crecimiento irregular del grano durante la sinterización y no se ha llegado a obtener una densidad total del material ( $\sim 98$  %). Esto puede ser motivado por la temperatura a la que se ha llevado a cabo la misma. En este caso, no se han superado los  $1400^{\circ}\text{C}$  (temperatura ligeramente menor que la de fusión de las nanopartículas de níquel) para poder comparar así los resultados con los del material compuesto.



**Figura A2.2.** Micrografías de MEB correspondientes a las superficies de fractura de la alúmina monolítica (a) y (b), mostrando zonas heterogéneas con distinto tamaño de grano, y al compuesto de alúmina 2.5 % vol. Ni (c) y (d) sinterizados de modo convencional, donde se aprecia una microestructura mucho más homogénea.

En las micrografías de la Figura A2.2 (a) y (b) se pueden ver zonas donde apenas ha crecido el grano y ha quedado cierta porosidad recluida. En estas zonas el tipo de fractura es intergranular. Sin embargo, existen otras zonas donde el grano ha crecido desmesuradamente y en ellas el tipo de fractura es transgranular.

Por el contrario, en el material compuesto se puede apreciar cómo el níquel ha favorecido una densificación más homogénea del material (Figura A2.2 (c) y (d)). El níquel se ha acomodado en los bordes de grano de la alúmina y en los puntos triples, evitando de este modo el crecimiento desmesurado de los granos cerámicos. Es decir, se observa de nuevo el “*efecto pinning*” causado por la segunda fase metálica. Los granos de alúmina tienen un tamaño medio de  $d_{50} = 750 \pm 70$  nm, aproximadamente, el doble del tamaño medio obtenido por SPS ( $\sim 300$  nm). Pero, en el material compuesto, los granos de alúmina son mucho más regulares y el tipo de fractura que presenta es intergranular. También se puede apreciar cómo el níquel ha aumentado su tamaño con respecto al que presentaba en el polvo precursor y también respecto al mismo material sinterizado por SPS (ver micrografías 5.7 y 5.12). No se han observado agregados metálicos causados por la fusión de las nanopartículas durante el proceso de sinterización. Dichas partículas de nNi se mantienen por debajo de  $\sim 200$  nm, lo que justifica el aumento del valor de dureza observado con respecto al de la alúmina monolítica, tal y como se muestra a continuación en la Tabla A2.1.

### A2.3. PROPIEDADES MECÁNICAS

Por sinterización convencional solamente se procesaron los materiales con un contenido en níquel del 2.5 vol. %, por ser dicha composición la que proporcionaba el compacto de mayor dureza tras la sinterización por SPS.

#### A2.3.1. DUREZA VICKERS

Los valores de dureza obtenidos para la alúmina monolítica y el compuesto del 2.5 % vol. de níquel se exponen en la siguiente tabla:

**Tabla A2.1.** Valores de dureza medidos para los materiales obtenidos por sinterización convencional.

Material	H <sub>V</sub> (GPa)
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20.2 ± 1.1
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +2.5 % vol. Ni	22.4 ± 1.1

Con estos resultados se comprueba que con el material prensado isostáticamente y posteriormente sinterizado en un horno convencional con atmósfera reductora, también se obtiene un endurecimiento con la inclusión de nanopartículas de níquel. Sin embargo, los valores de dureza obtenidos en este caso son más bajos que los vistos anteriormente para las muestras sinterizadas mediante SPS. Esta disminución de la dureza puede ser debida a que el tamaño de las nanopartículas metálicas haya aumentado durante el tratamiento térmico de sinterización y/o a que, a pesar de haberse alcanzado en el horno la temperatura de 1400°C, no se haya logrado un nivel de densidad tan alto como el obtenido por SPS. No se ha probado con temperaturas mayores de sinterización para evitar la fusión y coalescencia de las nanopartículas de níquel (ya que esta temperatura se encuentra muy próxima a la temperatura de fusión de las nanopartículas metálicas).

### A2.3.2. TENACIDAD

Los valores de tenacidad fueron calculados a partir de la indentación Vickers y grietas generadas tras aplicar una carga de 98 N durante 10 segundos. Los datos medidos para la alúmina monolítica y el material compuesto con un contenido metálico del 2.5 % vol. se muestran en la siguiente Tabla A2.2:

**Tabla A2.2.** Valores de tenacidad medidos para los materiales obtenidos por sinterización convencional.

Material	K <sub>IC</sub> (MPam <sup>1/2</sup> )
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.3 ± 0.1
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +2.5 % vol. Ni	3.4 ± 0.1

Tanto la alúmina monolítica como el material compuesto presentan valores de tenacidad muy similares. El crecimiento de las nanopartículas de Ni que tiene lugar en el proceso de sinterización convencional (Figura A2.2 (c) y (d)) como consecuencia del aumento de la temperatura del tratamiento, podría explicar el ligero aumento del valor de tenacidad con respecto a la alúmina. Sin embargo, dicho crecimiento no es lo suficientemente importante como para provocar un reforzamiento del material por distintos mecanismos (deformación plástica, deflexión de grieta, ligamentos resistentes, etc.).

Los resultados son muy similares a los obtenidos para los mismos materiales sinterizados por SPS ( $3.4$  y  $3.5 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ , respectivamente).

### A2.3.3. RESISTENCIA MECÁNICA

Se han determinado las tensiones de rotura de la alúmina monolítica y del compuesto alúmina-nNi (2.5 % vol.). Al igual que para las muestras sinterizadas por SPS, las tensiones de rotura se obtuvieron por medio del método de flexión en 3 puntos, en barras cilíndricas prensadas isostáticamente en frío y posteriormente sinterizadas en un horno convencional con atmósfera controlada obteniendo un diámetro final de  $\approx 4$  mm.

En la Tabla A2.3 se representan los valores de tensión de rotura obtenidos.

**Tabla A2.3.** Tensiones de rotura para la alúmina monolítica y el compuesto con un contenido en níquel del 2.5 % vol. sinterizados de modo convencional.

Composición (% vol. Ni)	Tensión de rotura ( $\sigma_r$ ) (MPa)
0	$435 \pm 55$
2.5	$528 \pm 40$

Al igual que ocurría cuando los materiales se sinterizaban por SPS, la tensión de rotura es mayor en el material compuesto de Ni que para la alúmina monolítica. La mejoría ronda los 100 MPa y las causas por las que se puede argumentar este hecho son las mismas que las expuestas para los mismos materiales sinterizados por SPS. Los granos de alúmina en el nanocompuesto son menores que en la alúmina monolítica, lo

que indica que la presencia del níquel retarda el movimiento de las fronteras de grano de la alúmina. Debido a la microestructura refinada del nanocompuesto, la densidad de éste es mayor que para la alúmina monolítica sinterizada en las mismas condiciones. En las micrografías de MEB (Figura A2.2) de las superficies de fractura se ha podido ver que ésta es transgranular, la separación entre la frontera de grano cerámico y la inclusión metálica puede tener lugar ya que, en un trabajo previo extraído de la bibliografía<sup>1</sup>, se ha visto que la velocidad de desplazamiento de la frontera de grano de alúmina es mayor que la de la inclusión.

#### A2.3.4. *MÓDULO DE YOUNG*

El módulo de Young se obtuvo a partir de las curvas de carga-deformación resultado de someter a las muestras a carga hasta su rotura en una máquina universal de ensayos mecánicos, siendo el tipo de ensayo de flexión en 3 puntos. Los resultados obtenidos vienen recogidos en la siguiente tabla.

**Tabla A2.4.** *Módulo de Young obtenidos para las muestras sinterizadas por sinterización convencional.*

Material	E (GPa)
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	338 ± 2
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 2.5 % vol. Ni	302 ± 1

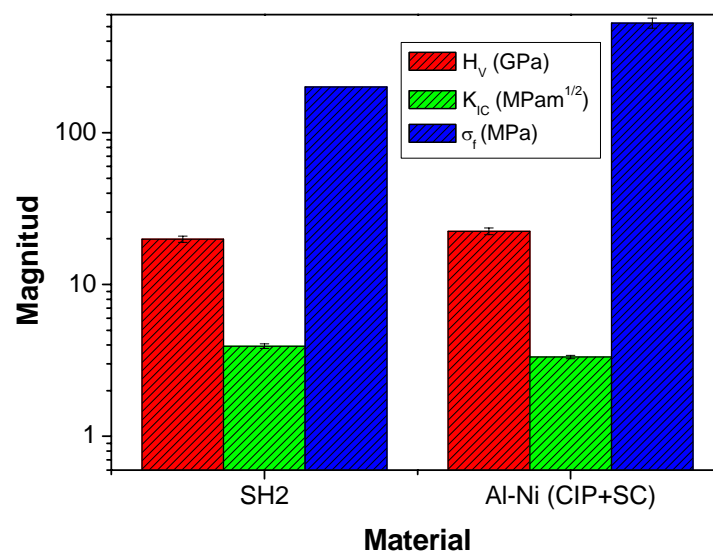
El compuesto de níquel presenta valores de módulo de elasticidad menores que la alúmina monolítica ya que, aplicando la regla de las mezclas, al poseer el níquel un módulo elástico menor que la alúmina, el del material compuesto debe presentar un módulo de Young inferior al de la cerámica monolítica.

#### A2.4. *CONSIDERACIONES FINALES*

Aún teniendo en cuenta que los resultados obtenidos mediante un procesamiento convencional son inferiores a los obtenidos por SPS, se puede asegurar que esta composición (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/2.5 % vol. Ni) iguala o supera los valores correspondientes a la herramienta de corte comercial SH2 (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ti(C,N)), la cual ha sido obtenida mediante

un procesamiento mucho más costoso que incluye prensado en caliente a temperaturas de  $\sim 1600^\circ C$ .

En la Figura A2.3 se muestra una figura resumen comparativa de las propiedades de este material de  $Al_2O_3/Ni$  obtenido por sinterización convencional y la herramienta de corte comercial SH2.



**Figura A2.3.** Comparación de las propiedades mecánicas del compuesto  $Al_2O_3/2.5\%vol.Ni$  sinterizado por CIP+SC con la herramienta de corte comercial SH2.

## BIBLIOGRAFÍA

- <sup>1</sup> Chen R. Z., Tuan W. H., “Presurless Sintering of  $Al_2O_3/Ni$  Nanocomposites”, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 19, 463-468, (1999).

